Brest 1974.

Série B

N° d'ordre : 2

N° de série: 2

N°d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O. 9815

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE
SCIENCES DE LA MATIÈRE ET DE LA MER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur_Ingénieur

PAR

François OLLIVIER

INGÉNIEUR C.N.A.M.

" ETUDE ET MISE AU POINT D'UN APPAREIL DE PHOTOLYSE A ECLAIRS ET D'UN ENSEMBLE DE SIMULATION ET D'ANALYSES DES CINETIQUES CHIMIQUES "

Soutenue le 10 avril 1974 devant la commission d'examen

Président : M.P. COURTOT, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,

Examinateurs : M.J. LE BOT , Professeur à l'Université de Rennes I, Directeur à l'I.U.T. de Rennes I,

M.R. GENIN , Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,

M.G. SAVARY , Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

1974

Série B

N° d'ordre : 2

N° de série: 2

N°d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O. 9815

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE
SCIENCES DE LA MATIÈRE ET DE LA MER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur_Ingénieur

PAR

François OLLIVIER

INGÉNIEUR C.N.A.M.

" ETUDE ET MISE AU POINT D'UN APPAREIL DE PHOTOLYSE A ECLAIRS ET D'UN ENSEMBLE DE SIMULATION ET D'ANALYSES DES CINETIQUES CHIMIQUES "

Soutenue le 10 avril 1974 devant la commission d'examen

Président : M.P. COURTOT, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,

Examinateurs : M.J. LE BOT , Professeur à l'Université de Rennes I, Directeur à l'I.U.T. de Rennes I,

M.R. GENIN , Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,

M.G. SAVARY , Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'ai effectué ce travail au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bretagne Occidentale sous la direction de Monsieur le Professeur COURTOT, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et à le remercier pour l'aide qu'il m'a apportée tout au long de la réalisation de cette thèse.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur GENIN de l'Université de Bretagne Occidentale pour l'aide et les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la réalisation de cette thèse et d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Monsieur le Professeur LE BOT de l'Université de Rennes m'a fait l'honneur de venir juger ce travail. Je suis heureux de lui exprimer mon profond respect et mes sincères remerciements.

Je remercie également Monsieur le Professeur SAVARY de l'Université de Bretagne Occidentale d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Madame GENIN-GAUCHER, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale pour ses judicieux conseils.

Je tiens à remercier Monsieur LE SAINT pour sa précieuse et amicale collaboration.

C'est aussi grâce à l'ambiance amicale qui règne dans le laboratoire de Chimie Organique que ces travaux ont pu être menés à bien , qu'ils reçoivent avec mes remerciements, l'assurance de ma sincère amitié.

Enfin, je n'oublierai pas de remercier Madame L'HELGOUARC'H, Mademoiselle ILIOU, Messieurs TRAVERS, MARC, CASTEL et COPPILLET auxquels je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

à ma femme,

à Marc, Jean-Pierre et Emmanuelle

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545812_0004

S O M M A I R E

Pages

PREMIERE PARTIE

I. LA PHOTOLYSE à ECLAIRS 3

1.1. Notion de photochimie 3
1.2. La photolyse à éclairs 10
1.3. Principe de fonctionnement de l'appareil réalisé 11
1.4. Caractéristiques de l'appareil réalisé 13

II. LES SOURCES DE LUMIERE

2.1. Généralités 16
2.2. Caractéristiques des tubes à décharge réalisés 17
2.3. Principe de fabrication des tubes à décharge et des éclateurs 21
2.4. Description du montage électrique utilisé pour les deux unités de photolyse 22

III. RESULTATS OBTENUS EN RECHERCHE PHOTOCHIMIQUE 25

IV. CONCLUSION 27

DEUXIEME PARTIE

I. INTRODUCTION 28

II. NOTIONS DE CINETIQUE CHIMIQUE 30

2.1. Mécanisme élémentaire-Molécularité 30
2.2. Vitesse de réaction 31
2.2.1. Vitesse totale 31
2.2.2. Vitesse spécifique 32
2.2.3. Influence des concentrations sur la vitesse .. 33
2.3. Ordre d'une réaction 34

Pages

2.4. Etude des réactions d'ordre simple 38

2.4.1. Réaction de molécularité et d'ordre 1-A⟶P ... 39
2.4.2. Réaction de molécularité et d'ordre 2-A+B ⟶ P 40
2.4.3. Généralisation; réaction d'ordre n 42

2.5. Détermination des ordres de réactions 43

2.5.1. Méthode d'intégration 43
2.5.2. Méthode différentielle 45
2.5.3. Méthode basée sur la dégénérescence de l'ordre 46
2.5.4. Comparaison des méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction 47
2.5.5. Conclusion 48

III. MONTAGES ELECTRONIQUES DE BASE 50

3.1. Les amplificateurs opérationnels 50

3.1.1. Généralités 50
3.1.2. Le montage inverseur-sommateur 51
3.1.3. Le montage suiveur 52
3.1.4. Le montage intégrateur 52
3.1.5. Le montage dérivateur 53
3.1.6. Le montage à réponse logarithmique..... 53

IV. LE SIMULATEUR DE REACTIONS CHIMIQUES 57

4.1. La réaction du premier ordre 58
4.2. La réaction du deuxième ordre 62
4.3. La réaction fractionnaire d'ordre 1/2 68
4.4. La réaction fractionnaire d'ordre 3/2 71
4.5. Description du montage réalisé 74
4.6. Exemples d'expériences réalisables avec le simulateur 77
4.6.1. Mesure de la durée demi-amplitude en fonction de la constante de vitesse 78
4.6.2. Mesure de la durée demi-amplitude en fonction de la concentration initiale 78
4.6.3. Mesure des cinétiques d'ordre n différent et de même durée demi-amplitude 80
4.6.4. Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse d'une réaction 82
4.7. Conclusion 88

V. ENSEMBLE ELECTRONIQUE D'ANALYSE DES CINETIQUES ... 90

5.1. Généralités 90
5.2. Le convertisseur 90
5.2.1. Le montage adapteur 91
5.2.2. Principe du convertisseur 92

Pages

5.3. Le calculateur 99

5.3.1. Généralités 99

5.3.2. Résolution analogique de l'opération logarithmique Log $v_2(t)$ 101

5.3.3. Réalisation de l'opération Log $\frac{dv_2}{dt}$ 110

5.3.4. Réalisation de l'intégration de la tension d'entrée v_2 du calculateur 113

5.4. Résultats obtenus avec l'ensemble d'analyse des cinétiques 115

5.4.1. Résultats obtenus dans quelques cas de réactions spectrophotocinétiques 115

5.4.2. Autres résultats obtenus 120

5.4.3. Exemple de détermination point par point de la variation de la densité optique et de l'ordre d'une réaction 122

5.4.4. Exemples d'utilisation du calculateur associé au simulateur de réactions chimiques 123

VI . CONCLUSION 131

BIBLIOGRAPHIE 133

INTRODUCTION GENERALE

La photolyse à éclairs est devenue une méthode indispensable pour l'étude des intermédiaires engendrés lors des réactions photochimiques, qu'il s'agisse d'espèces excitées ou de molécules de courte durée de vie. C'est pourquoi nous avons entrepris la réalisation de cet appareillage, dans le cadre du Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bretagne Occidentale, spécialisé dans l'étude des réactions photochimiques.

Dans une première partie de ce mémoire, après avoir rappelé les caractéristiques du montage réalisé, nous indiquons un procédé simple de fabrication de tubes à décharge utilisables pour de grandes énergies (de l'ordre de 1000 joules en 15 µs) sans risques d'implosion. Nous pouvons ainsi obtenir des éclairs, brefs et reproductibles et introduire des retards précis entre l'éclair d'irradiation et l'éclair de mesure, grâce à l'utilisation d'un circuit de pré-ionisation. Le système permet également de suivre les espèces formées en mode spectrophotocinétique.

Nous mettons en évidence, dans la deuxième partie de ce mémoire, les précieux services que peut rendre en recherche l'ensemble d'analyse des cinétiques que nous avons mis au point. Il peut être utilisé pour déterminer directement, en temps réel, l'exposant n dans l'équation différentielle :

$$\frac{d(A)}{dt} = - k(A)^n$$

indiquant l'évolution de la concentration (A) du réactif A en fonction du temps. La valeur de "n" est par définition l'ordre de la réaction chimique.

La recherche n'est pas le seul domaine d'application du calculateur que nous décrivons; nous verrons qu'il peut être utilisé associé à un simulateur de réaction chimique, que nous avons également mis au point, dans l'enseignement de la cinétique.

P R E M I E R E P A R T I E

ETUDE ET REALISATION

D'UN APPAREIL DE PHOTOLYSE A ECLAIRS

INTRODUCTION

En 1949, NORRISH et PORTER (Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Cambridge) introduisirent l'emploi d'éclairs très intenses, permettant l'étude directe d'états excités de courte durée de vie, dans les investigations photochimiques (1). L'utilisation de tels éclairs a rendu possible l'obtention d'une concentration importante d'espèces transitoires que l'on a pu analyser en enregistrant leur spectre d'absorption.

Cette technique, connue actuellement sous le nom de PHOTOLYSE à ECLAIRS, est devenue un outil de recherche d'une importance capitale en photochimie. L'exemple donné par ces pionniers a été suivi dans le monde entier et plusieurs laboratoires utilisent actuellement en France la photolyse à éclairs.

Avant d'aborder l'étude et la description de l'appareillage réalisé, nous consacrerons la première partie de ce mémoire à quelques généralités relatives à la photochimie, ce qui permettra de mieux définir les caractéristiques de l'appareillage réalisé.

I. LA PHOTOLYSE A ECLAIRS

1.1. Notions de la photochimie (2)

1.1.1. Domaine de la photochimie

La photochimie concerne l'étude de l'activation des molécules par absorption de quanta lumineux ou photons et des processus qui suivent immédiatement cette absorption.

Après avoir rappelé, dans ce chapitre, quelques définitions relatives aux orbitales moléculaires, nous étudierons l'excitation des molécules et les processus de désactivation qui rétablissent l'équilibre des systèmes perturbés.

1.1.2. Les orbitales moléculaires

Les liaisons chimiques entre atomes sont le résultat du recouvrement des orbitales atomiques (s,p,d,f, ou d'hybrides de ces dernières) de sorte que des orbitales moléculaires prennent naissance et peuvent englober deux ou plusieurs noyaux atomiques.

1.1.3. Les molécules à l'état fondamental

Dans la configuration relative à l'état fondamental, les électrons occupent les orbitales de plus basse énergie, ce qui confère à la molécule une énergie minimum et une stabilité maximum. En vertu du principe d'exclusion de PAULI, chaque orbitale moléculaire ne pourra contenir que deux électrons et seulement si ces électrons sont de spins opposés ($+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$).

Une molécule à l'état fondamental dont toutes les orbitales sont occupées par une paire d'électrons de spins opposés, correspond à un état singulet (S_0), état que nous définissons comme associé à des électrons appariés ($\uparrow\downarrow$). C'est la configuration qui correspond à celle des gaz rares à l'état fondamental.

1.1.4. *Excitation et états excités*

L'activation thermique d'une molécule est un processus non sélectif qui concerne l'ensemble de la molécule, en augmentant au préalable l'agitation des molécules environnantes. A l'opposé, l'activation par voie lumineuse est induite au niveau d'une liaison particulière ; seule la lumière de fréquence correspondant à celle de la transition électronique considérée sera absorbée.

Lorsqu'une molécule absorbe un photon d'énergie $h\nu$, elle passe de l'état fondamental E_o à l'état excité E^* de façon discontinue (nous dirons qu'il y a saut d'électrons). La différence d'énergie est donnée par la relation :

$$E^* - E_o = h\nu \qquad (1)$$

dans laquelle h est la constante d'action de PLANCK et ν la fréquence.

La longueur d'onde

$$\lambda = C\nu^{-1} \qquad (2)$$ (C vitesse de la lumière)

caractérisera la position d'une bande d'absorption ; on emploie parfois le nombre d'ondes :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \qquad (3)$$

exprimé en cm^{-1}.

La relation (1) peut être exprimée en valeurs numériques par les relations :

$$E^* - E_o = \frac{12,4 \times 10^3}{\lambda} \text{ électron-volt}$$

ou pour 1 mole (N molécules)

$$E^* - E_o = \frac{1,86 \times 10^5}{\lambda} \text{ K cal/mole}$$

avec :

λ exprimée en Angström (1 Å = 10^{-10} mètre)

$h = 6,625 \times 10^{-34}$ joule

$C = 2,99733 \times 10^{18}$ $m.s^{-1}$

$N = 6,03 \times 10^{23}$ (nombre d'Avogadro)

Nous représentons dans le tableau I ci-dessous quelques équivalences entre longueurs d'ondes, nombre d'ondes et énergies associées dans les domaines habituels de la photochimie.

TABLEAU I

(Å)	$\bar{\nu}(cm^{-1})$	$E_{(K\ cal/mole)} = E^{*}-E_{o}$	E (él.volt)
2000	50000	143,0	6,20
3000	33333	95,3	4,13
4000	25000	71,5	3,10
5000	20000	57,2	2,48
6000	16666	47,7	2,07
7000	14286	40,8	1,77
8000	12500	35,7	1,55

L'absorption d'un photon par la molécule entraîne le saut d'un électron d'une orbitale moléculaire d'énergie E_n vers une autre orbitale moléculaire, d'énergie supérieure E_{n+m} (m entier > 1), qui n'est pas occupée à l'état fondamental.

Considérons une molécule dont l'état fondamental correspond à un état singulet S_0 (fig.1.1).

Dans la configuration relative à l'état excité deux électrons ne sont plus appariés puisqu'ils se retrouvent dans des orbitales différentes. Dès lors, le principe d'exclusion de PAULI ne s'applique plus et les spins de ces deux électrons peuvent être de sens contraire (le spin résultant serait nul) comme dans l'état fondamental ou être de même sens. Dans le premier cas (fig.1.1b) on parlera d'états singulet S^*; dans le second cas (fig. 1.1.c) on est en présence d'un triplet T. La multiplicité est donnée par la relation :

$M = 2|S| + 1$ avec : M - multiplicité
S - somme des spins.

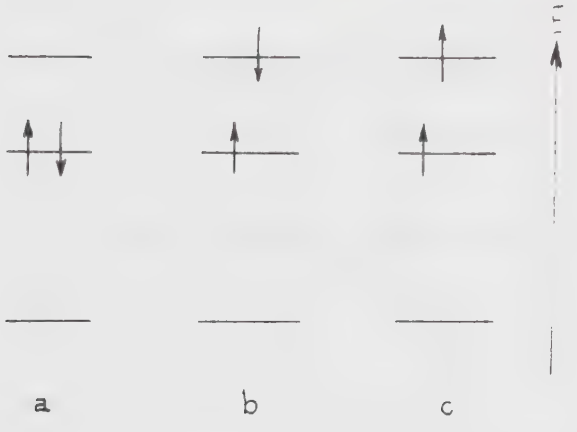


Figure 1.1.
a: état singulet So
b: état singulet excité S^*
c: état triplet T

L'application de cette relation donne dans le cas ci-dessus :

1. A l'état fondamental (fig. 1.1.a)
$S = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$ (tous les électrons appariés)
M = 1 (singulet)

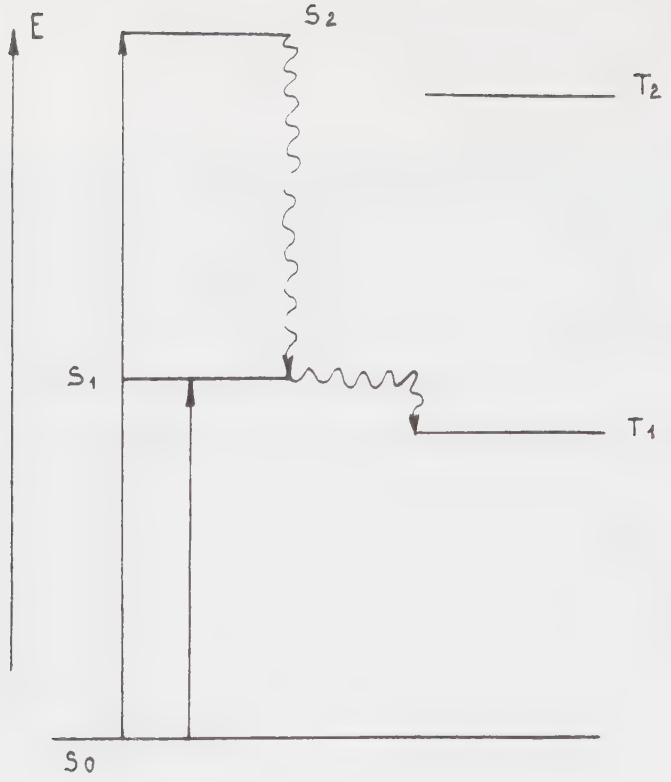


fig. 1.2 - Diagramme de JABLONSKI

$\longrightarrow$ Transitions lumineuses $\quad \begin{cases} S_2 \leftarrow S_0 \\ S_1 \leftarrow S_0 \end{cases}$

$\rightsquigarrow$ Transitions non radiatives $\quad \begin{cases} S_2 \rightarrow S_1 \\ S_1 \rightarrow T_1 \end{cases}$

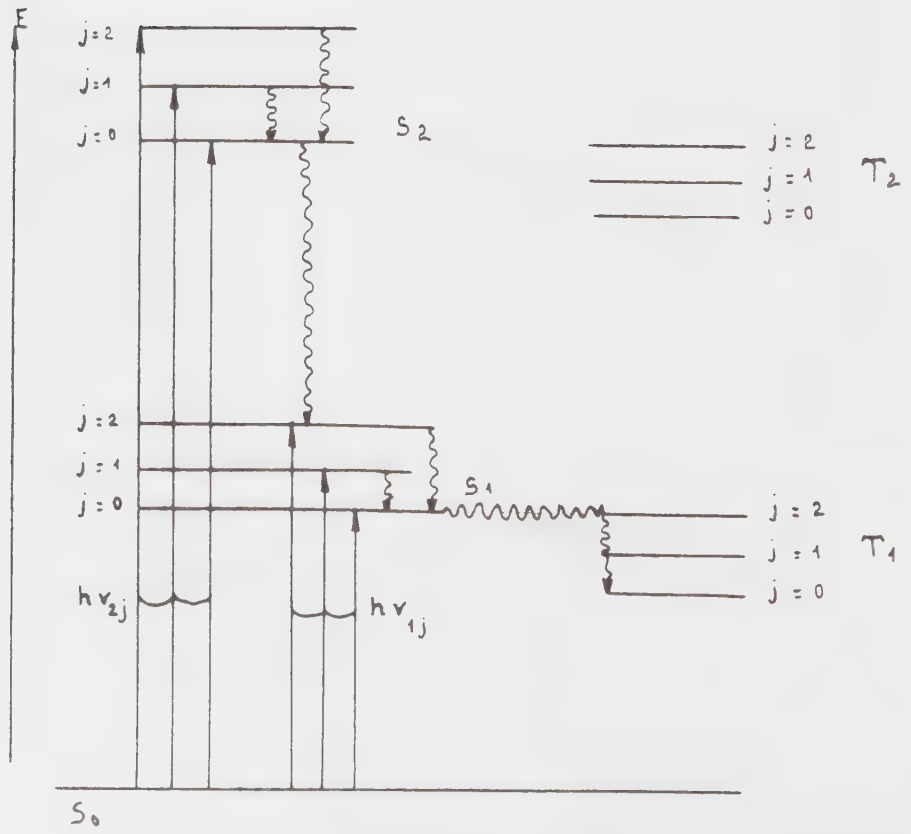


fig. 1.3 - Désactivation des états singulets excités S_2 - S_1.

2. A l'état excité

1. Les spins de sens contraires $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ (fig.1.1b)

$S = 0$

$M = 1$ (singulet)

2. Les spins de même sens $(+\frac{1}{2} ; +\frac{1}{2})$ ou $(-\frac{1}{2}; -\frac{1}{2})$ (fig.1.1c)

$|S| = 1$

$M = 2+1 = 3$(triplet)

En d'autres termes, à la configuration électronique d'un état excité peuvent correspondre deux états S et T. Remarquons toutefois qu'il existe plusieurs états S_i, et plusieurs états T_i associés à un type de transition. Mais, pratiquement toutes les transformations photochimiques prennent naissance à partir des états excités S_1 et T_1 de plus faible énergie. Il convient d'assimiler la molécule excitée à une espèce chimique différente de l'état fondamental puisque sa configuration électronique est différente.

Pour représenter des transitions électroniques on se servira de diagrammes énergétiques avec un symbolisme approprié qui indique la nature des transitions invoquées (diagramme de JABLONSKI); les différences d'énergie entre deux états sont portées en ordonnées et on attribue arbitrairement une énergie nulle à l'état fondamental (fig.1.2).

Les états singulet seront toujours représentés à gauche, les triplets à droite dans le diagramme; les lignes droites fléchées représentent des transitions lumineuses,c'est-à-dire l'absorption ou l'émission d'un photon; les lignes fléchées ondulées représentent des transitions non radiatives.

Détaillons le diagramme d'état de la fig.1.2. :

Deux types de transitions indiquées correspondent à l'absorption d'un photon :

$$S_1 \longleftarrow S_0 \quad \text{avec} \quad E_{S_1} - E_{S_0} = h\nu_{01}$$

$$S_2 \longleftarrow S_0 \quad \text{avec} \quad E_{S_2} - E_{S_0} = h\nu_{02}$$

Les transitions $T_1 \longleftarrow S_0$ et $T_2 \longleftarrow S_0$ sont interdites par les règles de sélection. Mais cette interdiction peut être levée par des

couplages spin-orbitale et le niveau triplet peut être peuplé à partir de l'état S_1, par une transition non-radiative appelée "transition inter-système".

Remarquons qu'un état triplet présente toujours une énergie inférieure à l'état singulet correspondant. En effet, les électrons sont soumis à deux champs de force :

- la répulsion coulombienne (même charge (-e)); $(k\frac{e^2}{r^2})$
- l'attraction ou la répulsion magnétique suivant que les spins sont opposés ↑↓ ou de même sens ↑↑. Mais, comme dans tous les cas, l'énergie de la répulsion électrostatique est supérieure à l'énergie de l'interaction magnétique, l'état singulet dans lequel les électrons sont près l'un de l'autre dans l'espace, aura une énergie supérieure à celle de l'état triplet.

1.1.5. Désactivation des états excités

L'étude des états excités (nature : singulet ou triplet, durée de vie) a été menée principalement à partir de leur émission lumineuse lors de la désactivation, caractérisée sous le terme de luminescence. C'est seulement dans les années 1943 et 1944, que les physiciens LEWIS, CALVIN et TERENIN, ont reconnu que les états excités singulet donnaient lieu à la fluorescence et les états triplet à la phosphorescence. Une phosphorescence, pour un composé donné, correspond donc à une lumière de plus grande longueur d'onde que la fluorescence. De plus, ils ont constaté que les interconversions des états excités électroniques et vibratoires supérieurs vers les niveaux vibratoires les plus bas des états S_1 et T_1 sont infiniment plus rapides que les émissions lumineuses auxquelles ils pourraient donner naissance (fig.1.3).

La durée de vie des états singulet excités, à des niveaux électroniques et vibratoires supérieurs) est de l'ordre de 10^{-13} seconde tandis que la durée de vie de S_1 au niveau vibratoire J = 0 est de l'ordre de 10^{-8} seconde et celle de l'état triplet T_1 de l'ordre de 10^{-3} seconde (avec une gamme comprise entre 10^{-8} et quelques dixièmes de seconde).

C o n s é q u e n c e : Les luminescences ont presque toujours pour origine les états S_1 et T_1. Par ailleurs, il a été établi qu'un croisement inter-système $S_n \longrightarrow T_n$ est beaucoup moins probable qu'une interconversion $S_n \longrightarrow S_1$ (fig.1.3.).

La luminescence n'est pas la seule possibilité de désactivation des états excités; il existe d'autres types de désactivation :

- la désactivation non radiative par relaxation vibratoire :

$A^* \longrightarrow A_o + Q$ (Q = chaleur)

- la désactivation par transfert d'énergie moléculaire :

$A^* + B \longrightarrow A + B^*$ (A est le sensibilisateur)

- la désactivation par réaction chimique :

$A^* \longrightarrow P$

Nous savons qu'à un état excité électronique correspondent plusieurs niveaux vibratoires. Il est important de constater que les transitions non lumineuses ont lieu de façon isoénergétique, ce qui apparaît sur le diagramme (fig.1.3) pour le croisement inter-système $S_1 \longrightarrow T_1$. Ce dernier a son point de départ sur l'état vibratoire de plus faible énergie J = 0 de S_1 et aboutit à un état vibratoire supérieur de T_1 (J = 2) qui subit rapidement une relaxation vers l'état vibratoire de plus basse énergie J = 0 de T_1, dont la durée de vie moyenne est généralement supérieure à 10^{-4} seconde.

Résumons les différentes transitions qui ont été évoquées : si nous négligeons les états excités S_2, ...S_n et les états vibratoires supérieurs de S_1, qui subissent rapidement une relaxation vers l'état J = 0 de S_1, nous obtenons le diagramme d'états (fig.1.4) qui résume l'excitation par absorption de quanta lumineux ($S_1 \longleftarrow S_0 + h\nu$) et les désactivations des états S_1 et T_1.

L'ordre de grandeur de la durée de vie des différentes transitions est indiqué (fig.1.4). La désactivation de S_1 peut être résumée comme suit :

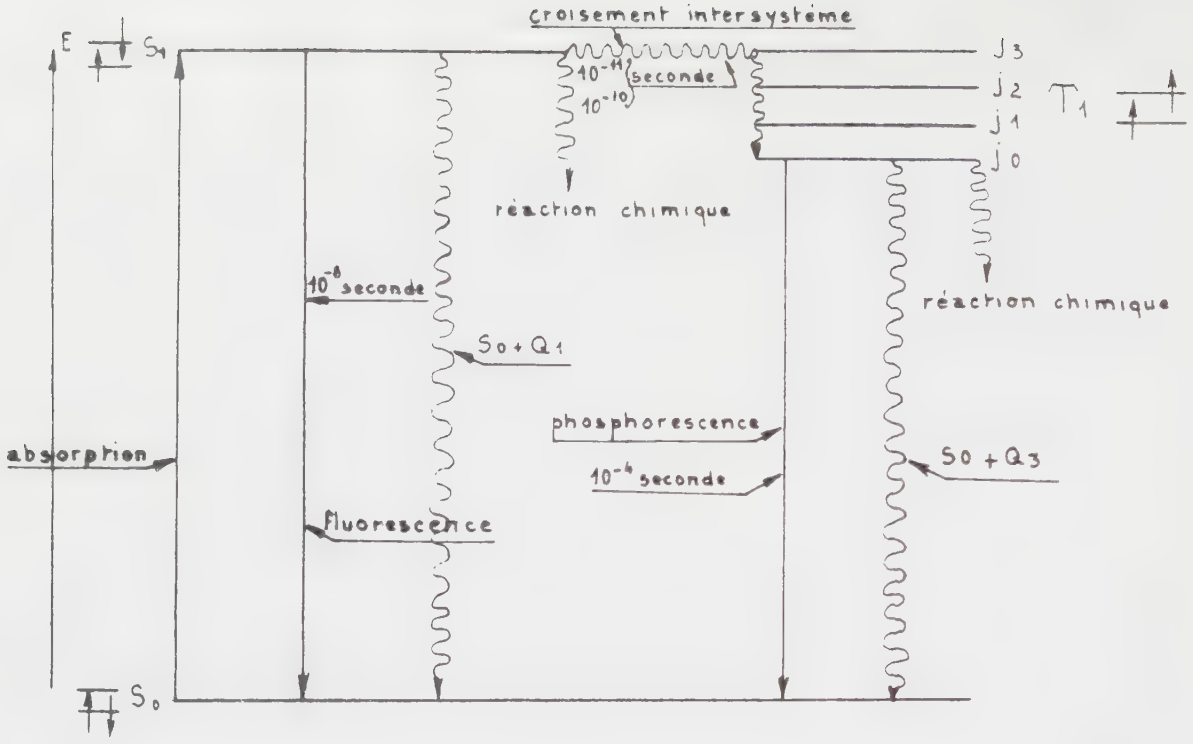


fig. 1.4 - Résumé des différentes transitions évoquées.

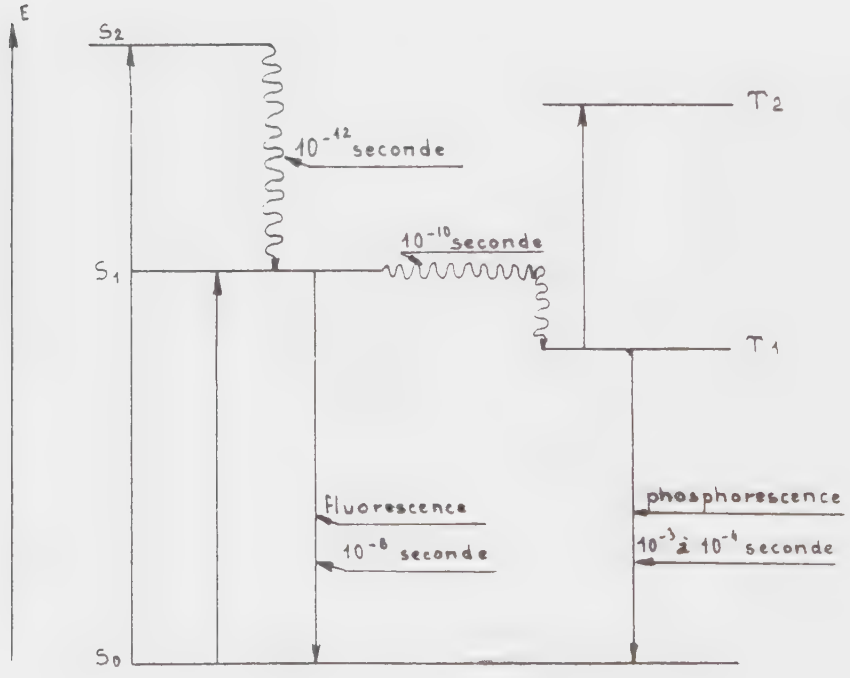


fig. 1.5 - Principe de la photolyse à éclairs

- $S_n \longleftarrow S_0$ absorption de l'éclair photolytique
- $T_2 \longleftarrow T_1$ absorption de l'éclair spectroscopique.

$$S_0 + h\nu_{01} \longrightarrow S_1 \begin{cases} \rightarrow S_0 + h\nu_{10} & \text{(fluorescence)} \\ \rightarrow S_0 + Q_1 & \text{(relaxation vibratoire)} \\ \rightarrow T_1 + Q_2 & \text{(transition inter-système)} \\ \rightarrow \text{réaction chimique} \end{cases}$$

De même, les différents processus de désactivation de l'état triplet T_1 sont :

$$S_1 \longrightarrow T_1 + Q_2 \begin{cases} \rightarrow S_0 + h\nu & \text{(phosphorescence)} \quad \nu < \nu_{01} \\ \rightarrow S_0 + Q_3 \\ \rightarrow \text{réaction chimique} \end{cases}$$

1.2. La photolyse à éclairs

1.2.1. Généralités

Le chimiste est très vite limité par son équipement de spectroscopie : le spectrophotomètre ne lui dira rien sur la multiplicité des états excités et l'actinomètre pourra le renseigner sur le rendement quantique des réactions photochimiques.

Les spectres de phosphorescence ont contribué grandement à la connaissance des états triplet; malheureusement, la phosphorescence n'est généralement observée qu'en matrice à basse température. Une technique a été mise au point qui permet d'obtenir et de mettre en évidence les états triplet en solution : c'est la PHOTOLYSE A ECLAIRS de NORRISH et PORTER.

1.2.2. Principe de la photolyse à éclairs

Le principe de la photolyse à éclairs est extrêmement simple et repose sur deux opérations :

- dans la première, on irradie des molécules en solution en produisant une impulsion lumineuse très intense qui dure quelques dizaines de microsecondes (éclair de photolyse) et qui est absorbé dans l'enceinte à réaction. Un grand nombre de molécules subissent donc une transition vers

leurs états singulet S_1 .....S_n et, par conversions internes, l'état S_1 sera très vite peuplé et pourra conduire à son tour, par transition inter-système, vers l'état triplet T_1 correspondant (fig.1.5);

- dans la deuxième, on déclenche un second éclair de moindre intensité avec un retard réglable qui est dirigé à travers l'enceinte à réaction sur un spectrographe. Le rôle de cet éclair est de promouvoir la transition permise $T_2 \longleftarrow T_1$ (fig.1.5) et de permettre d'enregistrer le spectre d'absorption correspondant.

Cette technique se heurte néanmoins à un certain nombre de restrictions :

. nécessité de créer une concentration suffisante de triplets;
. la durée de vie de l'état triplet T_1 doit être supérieure à celle de l'éclair de photolyse;
. l'absorption $T_2 \longleftarrow T_1$ doit apparaître à fréquences accessibles et qui soient suffisamment différentes de celles correspondant à la désactivation $S_1 \longrightarrow S_0$ par fluorescence.

1.3. Principe de fonctionnement de l'appareil réalisé

Un montage classique comprend trois parties :

- une source d'éclairs photolytiques très intenses permettant d'irradier les molécules en solution;
- une cuve à réaction;
- un ensemble de détection et de mesure.

La source d'éclairs photolytiques

Les impulsions lumineuses sont obtenues par la décharge de condensateurs dans des tubes à décharge. Pour une énergie de charge donnée des condensateurs ($\frac{1}{2}$ CV^2), l'éclair doit être d'intensité maximum et de durée minimum. En d'autres termes la puissance mise en oeuvre pendant l'éclair doit être maximum. Des puissances par éclair de quelques dizaines de mégawatts sont nécessaires pour obtenir un bon rendement lumineux.

La cuve à réaction

La cuve à réaction est montée avec les tubes à décharge de photolyse dans une enceinte réflectrice afin d'obtenir le rendement lumineux maximum.

L'ensemble de détection et de mesure

La méthode généralement utilisée pour la détection et l'enregistrement des espèces transitoires est de type spectroscopique.

Deux techniques sont employées :

- la spectroscopie par éclairs ou méthode dite "d'approche",
- la spectrophotométrie cinétique ou méthode "cinétique".

a) la méthode d'approche (fig.1.6)

On allume un deuxième éclair de courte durée et de plus faible intensité (éclair spectroscopique) avec un retard prédéterminé par rapport à l'éclair de l'irradiation. La lumière de cette lampe, limitée à un tube capillaire, traverse la cuve à réaction et arrive sur un spectrographe.

Le faisceau lumineux de l'éclair spectroscopique a une intensité trop faible pour modifier le système initial et constitue dès lors une sonde permettant de mettre en évidence les espèces transitoires. Une plaque photographique placée à la sortie du spectromètre enregistre ces spectres sur une gamme limitée par la bande passante du spectrographe. On peut photographier sur une même plaque, toute une série de clichés pris à des intervalles de temps différents. Pour les obtenir, il faut recharger tous les condensateurs, déplacer la plaque photographique, changer le délai entre les éclairs de photolyse et de spectroscopie et, parfois, remplacer la solution irradiée (exemple de spectre, fig.1.7).

Cette méthode est donc une méthode d'approche qui nous permet de connaître les domaines d'absorption des espèces transitoires (radicaux libres, triplets, etc...) et leur durée de vie approximative en mesurant les intensités sur les clichés au densitomètre.

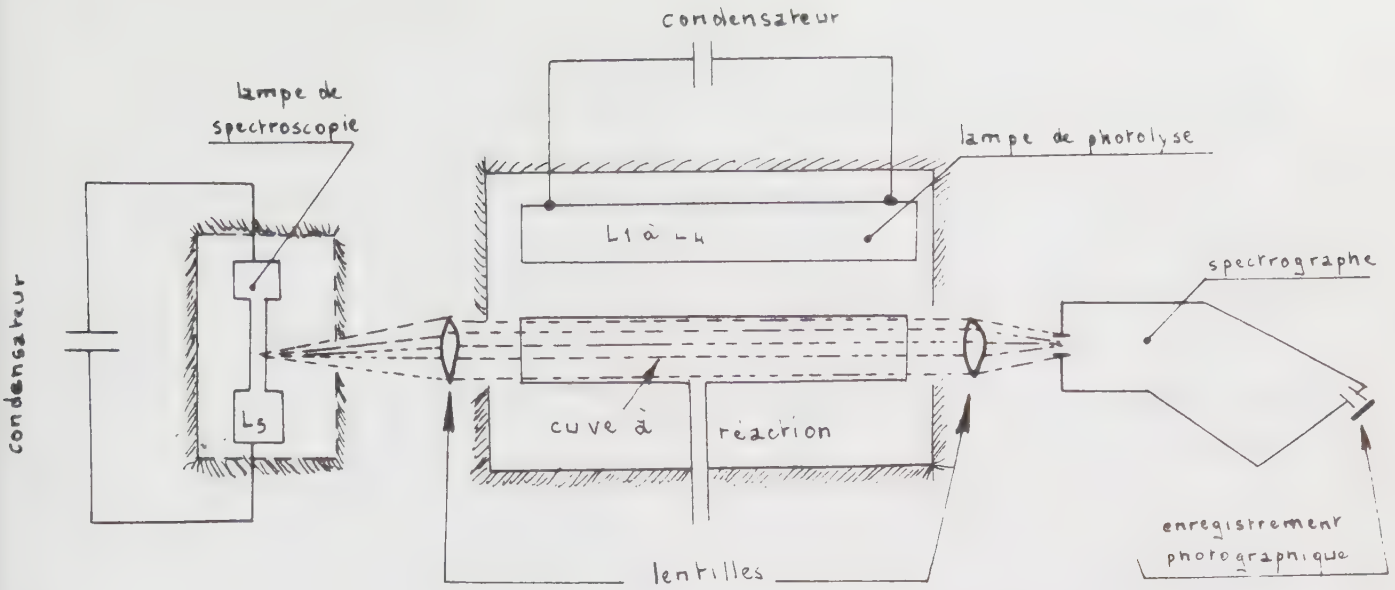


fig. 1.6 - Principe de la photolyse à éclairs "Méthode d'approche".

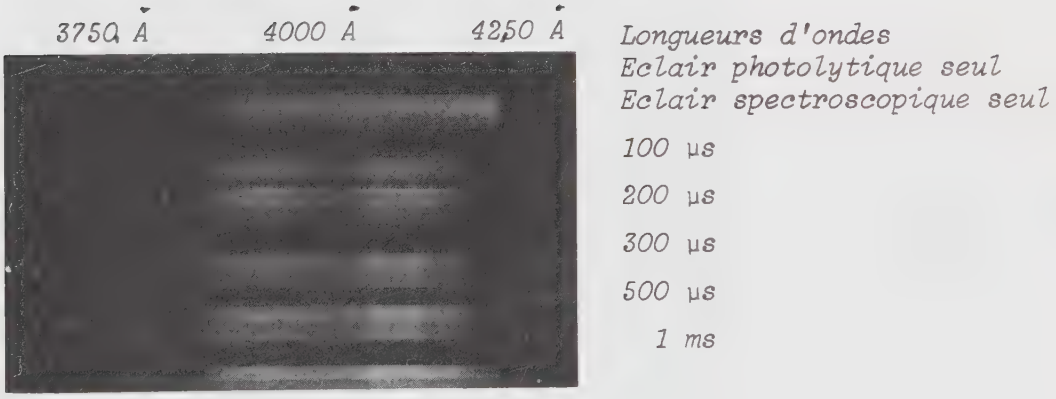


fig. 1.7 - Spectre du triplet de l'anthracène en solution.

b) la méthode cinétique (fig.1.8)

Le dispositif d'enregistrement ci-dessus est quelque peu modifié. La lampe (éclair-spectroscopique) et la plaque photographique sont remplacées respectivement par une source lumineuse continue (un arc au Xénon) et un photomultiplicateur. Le spectrographe utilisé en monochromateur permet d'opérer à longueur d'onde fixe déterminée par les mesures préliminaires.

A cette longueur d'onde, on observe la transmission de la solution en envoyant le signal de sortie du photomultiplicateur sur un enregistreur rapide (oscilloscope + caméra ou oscilloscope à mémoire). La durée du balayage de l'oscilloscope est définie par la durée de vie approximative de l'espèce étudiée (méthode d'approche). Une seule expérience suffit dans ce cas pour suivre la formation d'un radical libre ou d'une molécule excitée jusqu'à sa disparition (exemple de mesure fig.1.9).

En pratique, cette méthode est souvent utilisée directement et la méthode d'approche n'est mise en oeuvre qu'exceptionnellement.

1.4. Caractéristiques de l'appareil réalisé

L'appareil que nous avons mis au point est destiné à permettre aux chercheurs d'étudier des espèces de courte durée de vie : radicaux libres, molécules portées à différents niveaux d'excitation ou intermédiaires réactionnels et de déterminer directement dans les cas simples, les mécanismes et les processus chimiques et physiques.

Les deux techniques de détection spectroscopique utilisées se complètent et facilitent l'exploitation des résultats.

L'appareillage que nous avons réalisé présente par rapport à ceux qui existent l'originalité de permettre la synchronisation de deux éclairs photolytiques intenses et de même énergie. On peut ainsi espérer mettre en évidence des molécules portées à des niveaux d'excitation supérieurs à celui du premier état excité.

Le circuit correspondant à la décharge des condensateurs dans les tubes à décharge (fig.1.10a) peut en première approximation être remplacé par le circuit équivalent (fig.1.10b); R' et L' représentent la

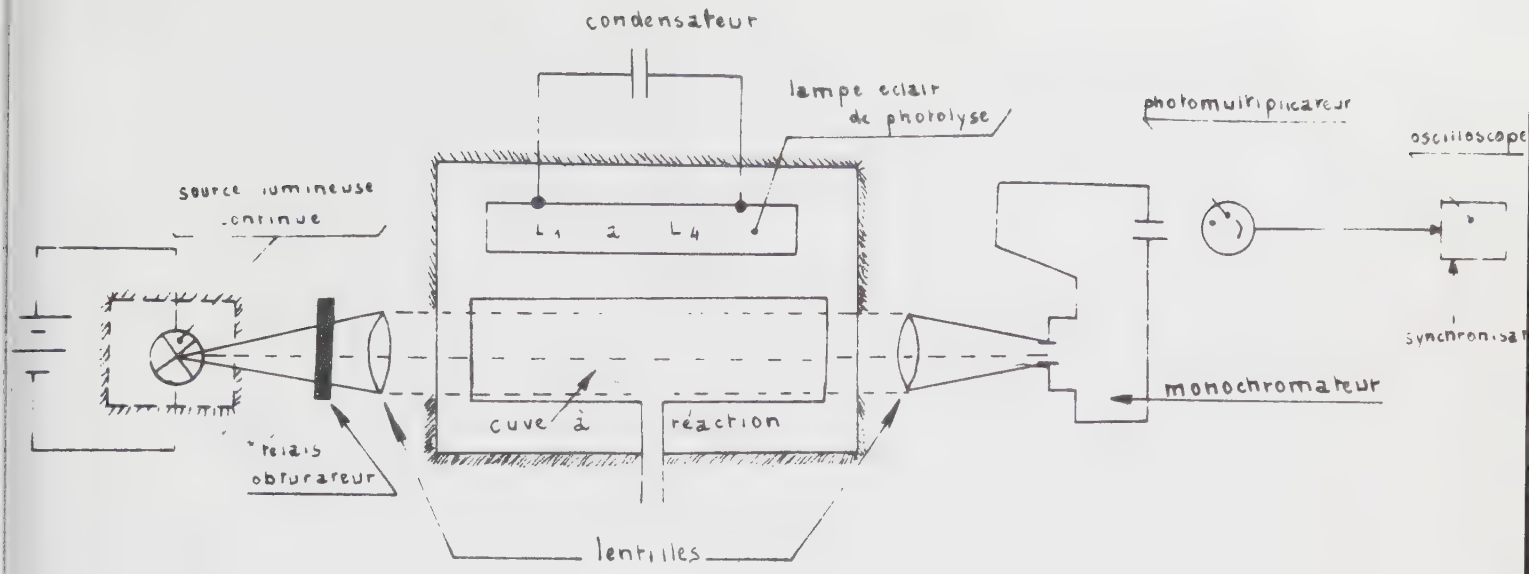
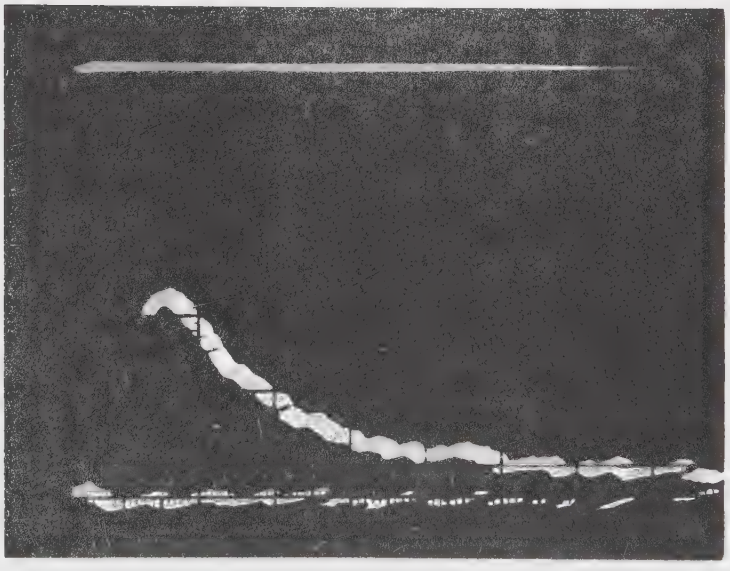


Fig. 1.8 - Principe de la photolyse à éclairs "Méthode cinétique".



Durée de balayage : 500 µs/dév.

Fig. 1.9 - Cinétique de désactivation du triplet de l'anthracène à 4225 Å.

résistance et l'inductance des tubes à décharge proprement dit, r et l la résistance et l'inductance du générateur (condensateur et connexions).

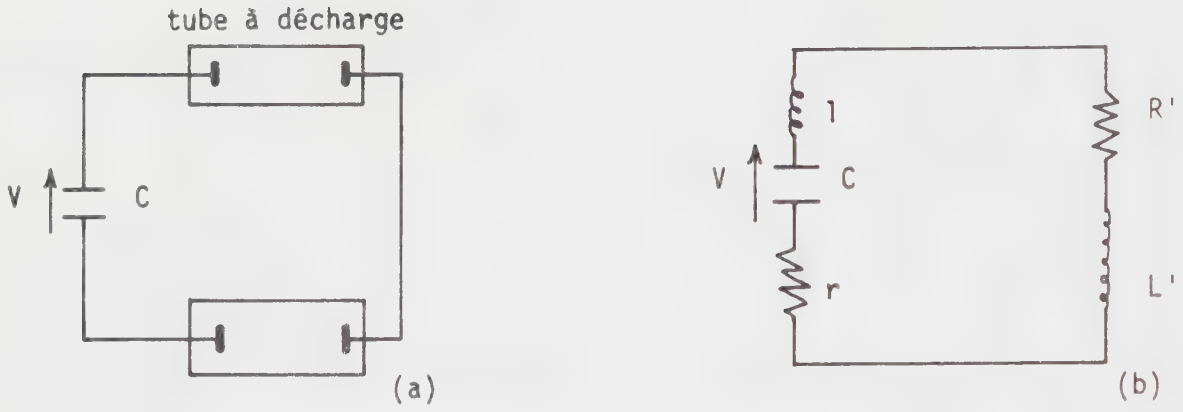


fig. 1.10 - Schéma équivalent au circuit de décharge du condensateur C dans les tubes à décharge.

Pour une énergie de charge donnée des condensateurs $W = \frac{1}{2} CV^2$, nous avons déjà signalé que l'éclair doit être d'intensité maximum et de durée minimum. Afin d'obtenir une décharge rapide et une dissipation maximum d'énergie dans les tubes à décharge, on doit réduire au maximum l'inductance, la capacité et la résistance des connexions.

L'énergie maximum pouvant être mise en oeuvre étant de 4000 joules (deux unités de 2000 joules), réduire la capacité revient à augmenter la tension de charge des condensateurs. L'augmentation de la tension est limitée par les conditions d'isolement à respecter d'une part et surtout par le prix de revient élevé des condensateurs et autres éléments des circuits très hautes tensions, d'autre part.

Finalement nous avons adopté les caractéristiques suivantes :

- deux unités de photolyse de 2000 joules :

  $C = 10\ \mu F$ (2 x 5 μF)

  $V_{max} = 20$ KV

La durée de l'impulsion lumineuse est de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes et dépend du gaz de remplissage utilisé.

La réalisation de deux unités de photolyse permet l'allumage de deux éclairs retardés l'un par rapport à l'autre; le retard peut être choisi dans la gamme 10^{-5} seconde à 10 secondes.

Néanmoins il est possible d'obtenir un éclair correspondant à la décharge de 4000 joules dans l'ensemble des tubes à décharge, par la mise en série de deux unités ci-dessus, sans modifier la durée demi-amplitude de l'impulsion lumineuse.

- une unité de spectroscopie :

$C = 1\ \mu F$

$V_{max} = 20\ KV$

La durée de l'impulsion lumineuse est de l'ordre de douze microsecondes.

Des énergies de 2000 joules emmagasinées dans des condensateurs sous une différence de potentiel de 20 KV constituent un réel danger; ceci nous a conduit à prendre de nombreuses mesures de sécurité dont le principe est le suivant :

. Tout le matériel T.H.T. et toutes les sources lumineuses éblouissantes, néfastes pour la vue, sont groupées dans un local dont l'accès est interdit dès la mise en charge des condensateurs par une double signalisation optique (la déviation d'appareils de mesure indiquant la tension de charge des condensateurs et l'allumage d'un voyant rouge) à proximité de la porte d'accès au local T.H.T. L'autorisation d'accès est donnée lorsque les appareils de mesure sont revenus à zéro d'une part et par l'allumage d'un voyant vert d'autre part (photo 1).

. L'ouverture de la porte du local T.H.T. entraîne la fermeture du circuit de décharge des condensateurs et y interdit la recharge tant que la porte reste ouverte. Cette mesure a pour effet d'assurer la protection des opérateurs négligents n'ayant pas attendu, ou vérifié l'allumage du "feu vert".

. Le matériel T.H.T. est entièrement monté dans une cage métallique située à proximité d'un banc optique supportant les lentilles

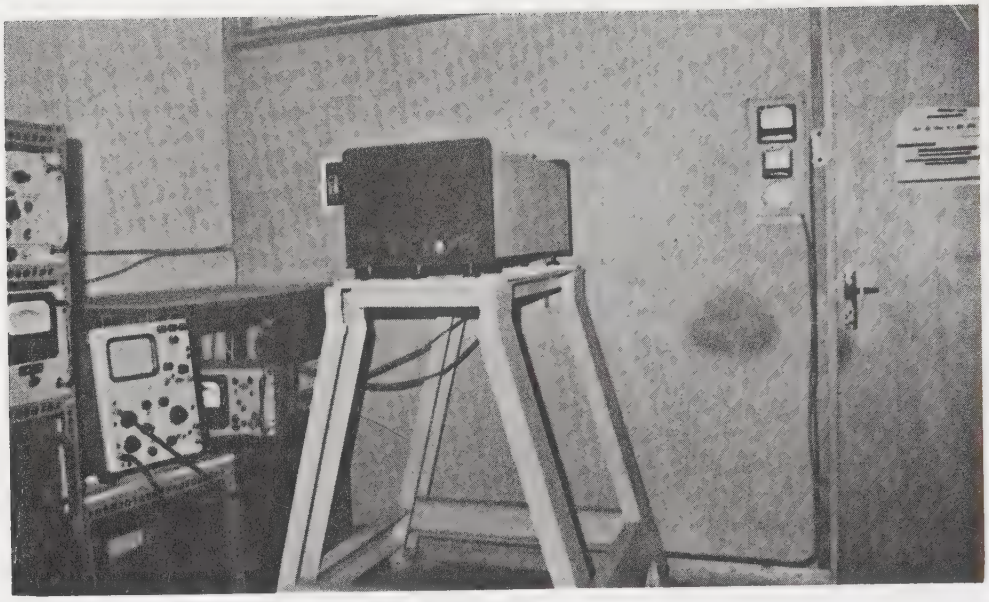


Photo 1 Ensemble de détection et de mesure
Porte d'accès au local T. H. T.

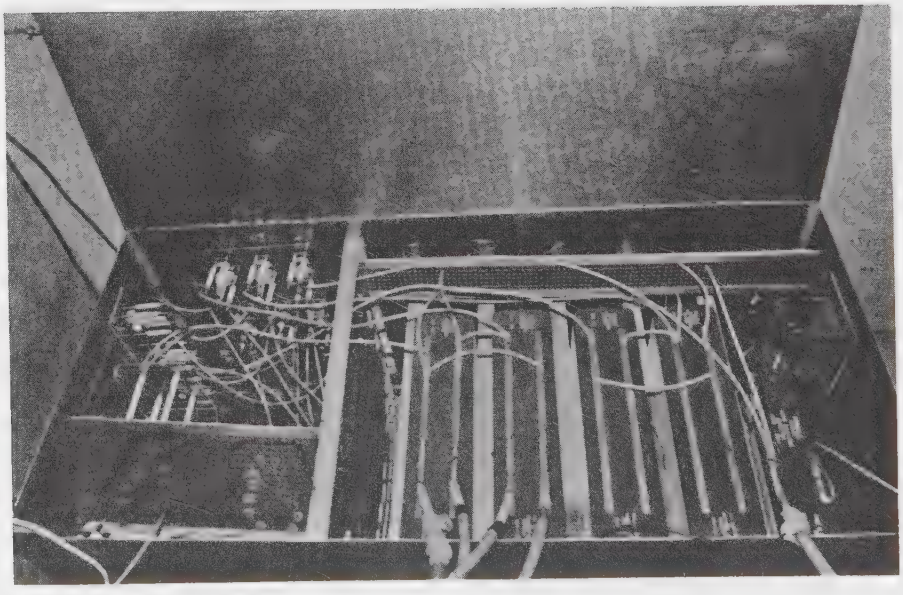


Photo 2.1 Cage T. H. T.

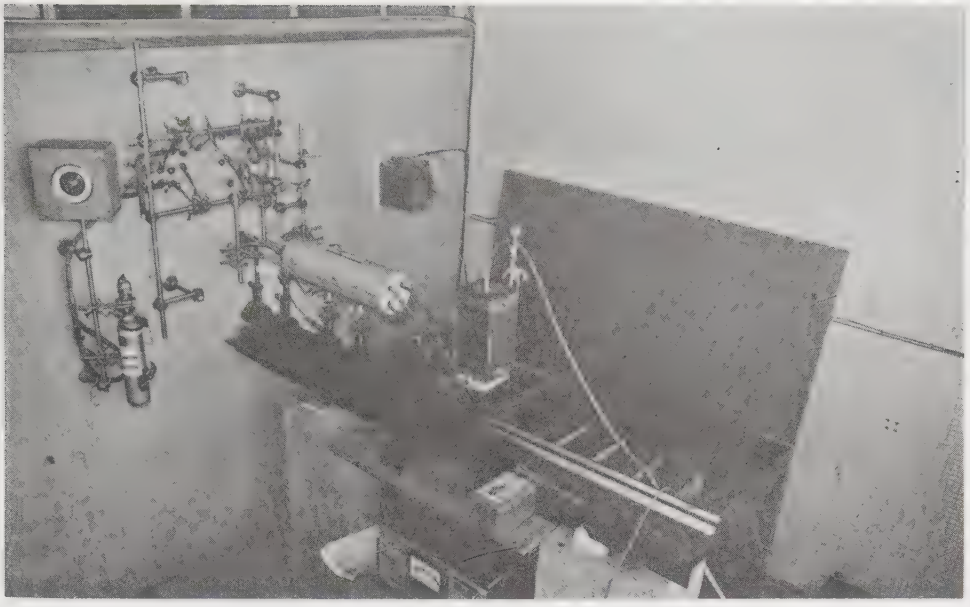


Photo 2.2 Banc optique supportant les lentilles et l'enceinte réflectrice
Montage fixe permettant le vide et le remplissage des tubes à décharge

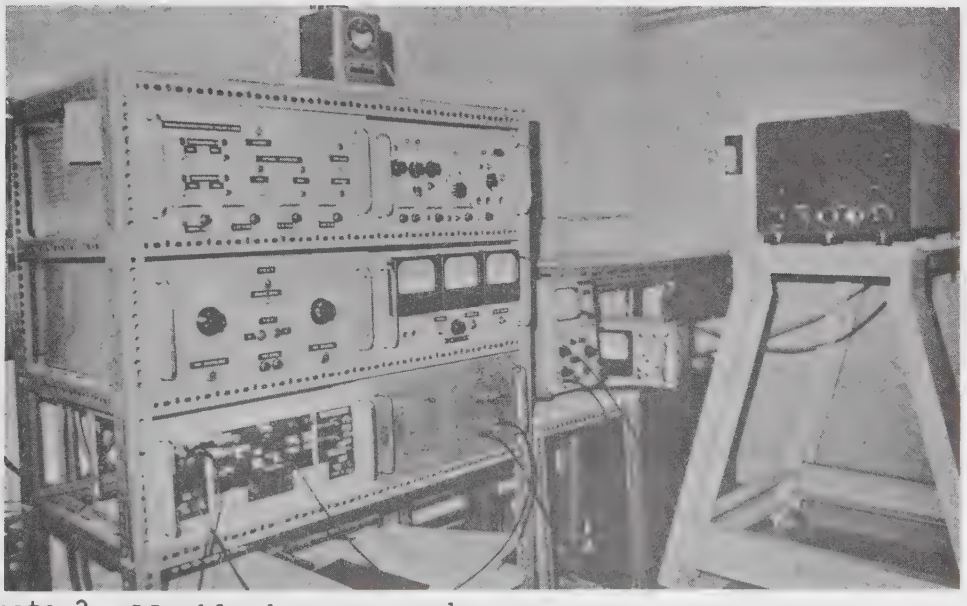


Photo 3 Meuble de commande

et l'enceinte réflectrice contenant les tubes à décharge et la cuve à réaction (photo 2).

La disposition ci-dessus du matériel T.H.T. et des sources de lumière implique un dispositif de commande à distance, de mesure et de signalisation situé dans un second local. Ceci est réalisé à partir d'un meuble contenant six tiroirs permettant (photo 3) :

. de sélectionner les circuits utilisés;
. d'afficher les retards désirés entre les éclairs;
. de suivre et de régler la tension de charge des condensateurs;
. de commander l'allumage des tubes à décharge;
. de mettre l'installation en position "sécurité, ce qui autorise l'accès du local T.H.T.;
. de suivre les différentes phases ci-dessus à l'aide du dispositif de signalisation optique (appareils de mesure et voyants lumineux);
. d'isoler rapidement toute l'installation, en cas de danger, par simple action sur un bouton poussoir "DANGER".

L'étude et la description de l'installation correspondant au schéma de principe (fig.1.11) ont fait l'objet d'un mémoire présenté au Conservatoire National des Arts et Métiers en 1970(3). Aussi, nous ne traiterons que des circuits de décharge qui ont été modifiés et nous donnent actuellement entière satisfaction depuis que nous réalisons les tubes à décharge au laboratoire.

II. LES SOURCES DE LUMIERES

2.1. Généralités

Les sources de lumière utilisées sont de deux types :

. des tubes à décharge alimentés par des condensateurs;
. une source continue de lumière produite par un arc au xénon.

Le domaine exploré s'étendant de 200 manomètres à 800 manomètres environ, l'enveloppe de toutes les sources lumineuses utilisées est en quartz afin d'obtenir une réponse à partir de 200 manomètres dans l'ultraviolet.

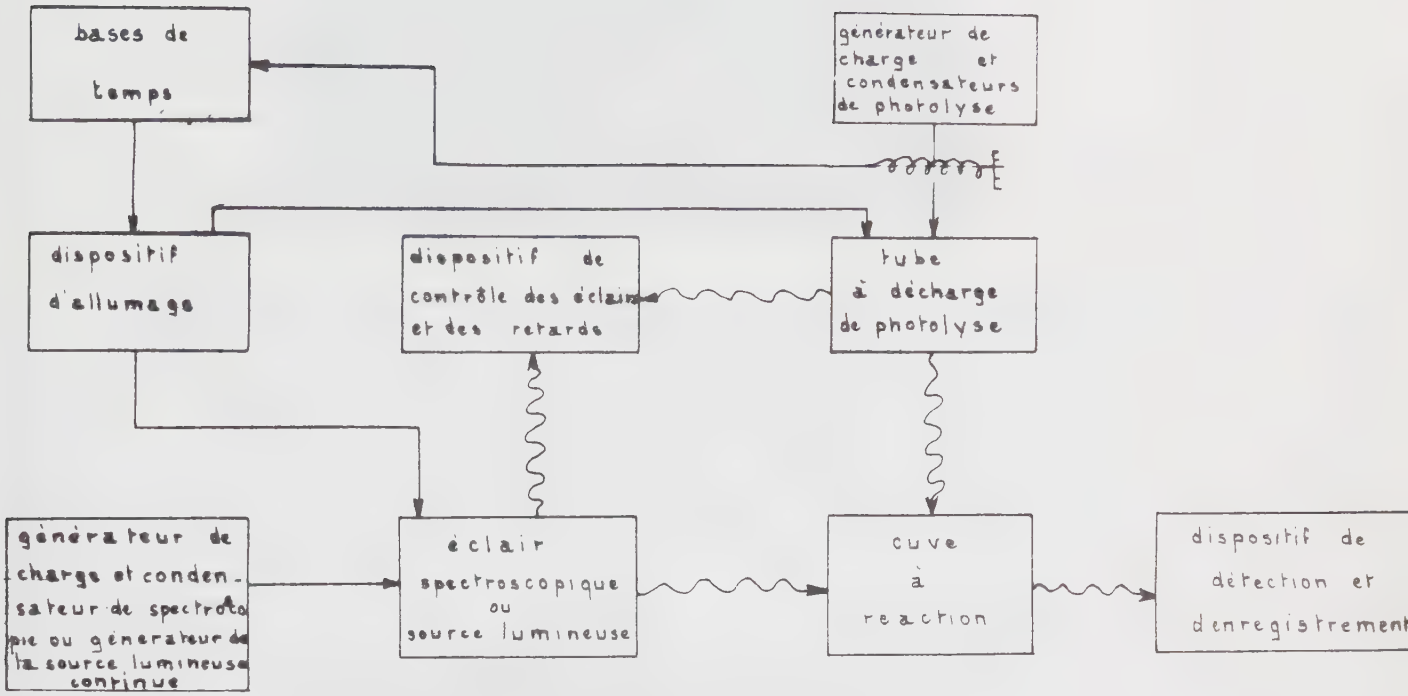


Fig. 1.11 - Schéma de principe d'une installation de photolyse à éclairs.

Liaisons électriques ⟶

Liaisons lumineuses ⇝

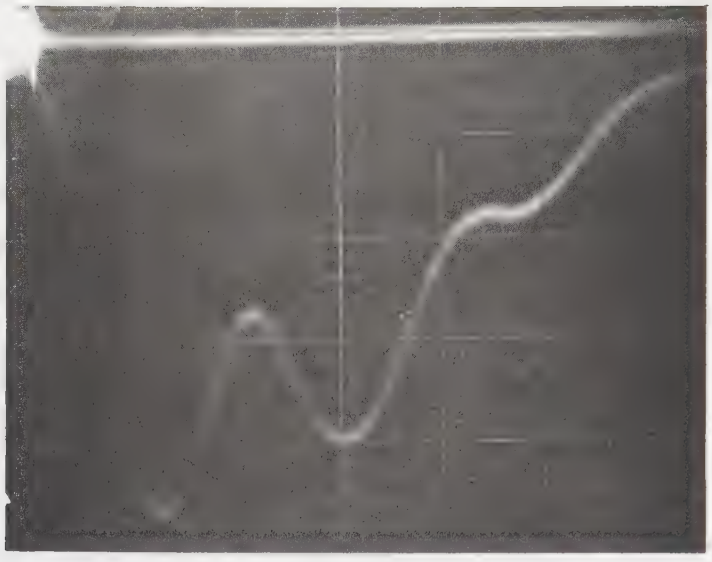


fig. 2.1 - Eclair de photolyse : lampe neuve ≃ 50 éclairs.
Décharge oscillante d'une seule lampe à oxygène remplie à 12 Torr.
Energie : 1 200 joules
20 µs/division.

fig. 2.2 - Eclair de photolyse : lampes neuves ≃ 50 éclairs.
Décharge non oscillante ; deux lampes à oxygène en série, remplies à 12 Torr et distantes de 6 cm.
Energie : 2 000 joules.
20 µs/division.

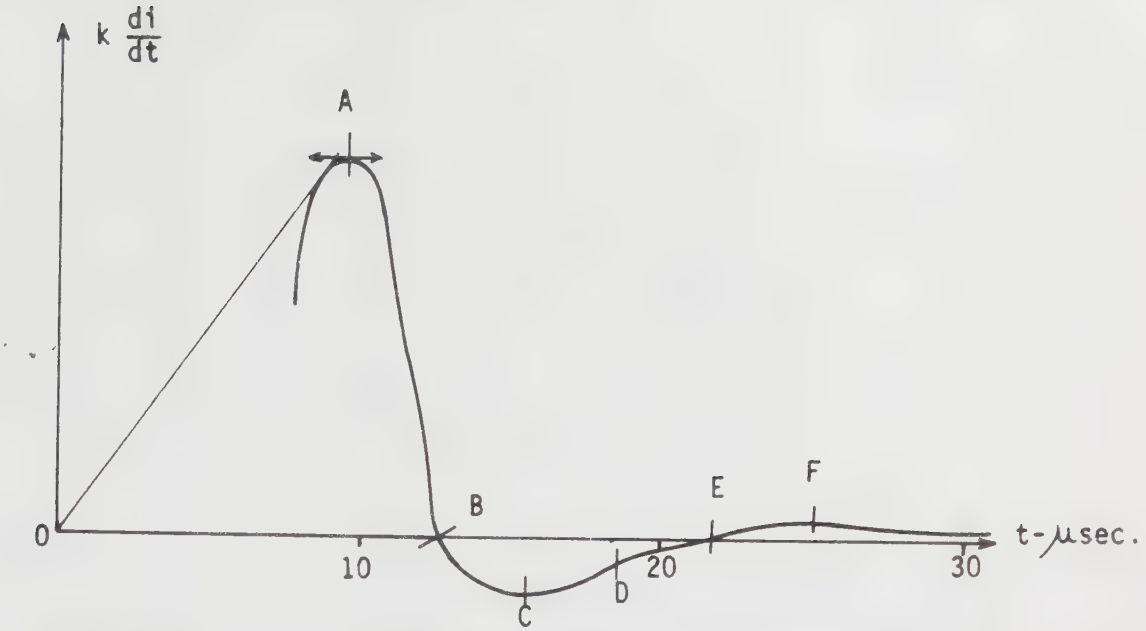


fig. 2.3 - a : Reproduction de l'enregistrement k $\frac{di}{dt}$ de la première unité de photolyse.

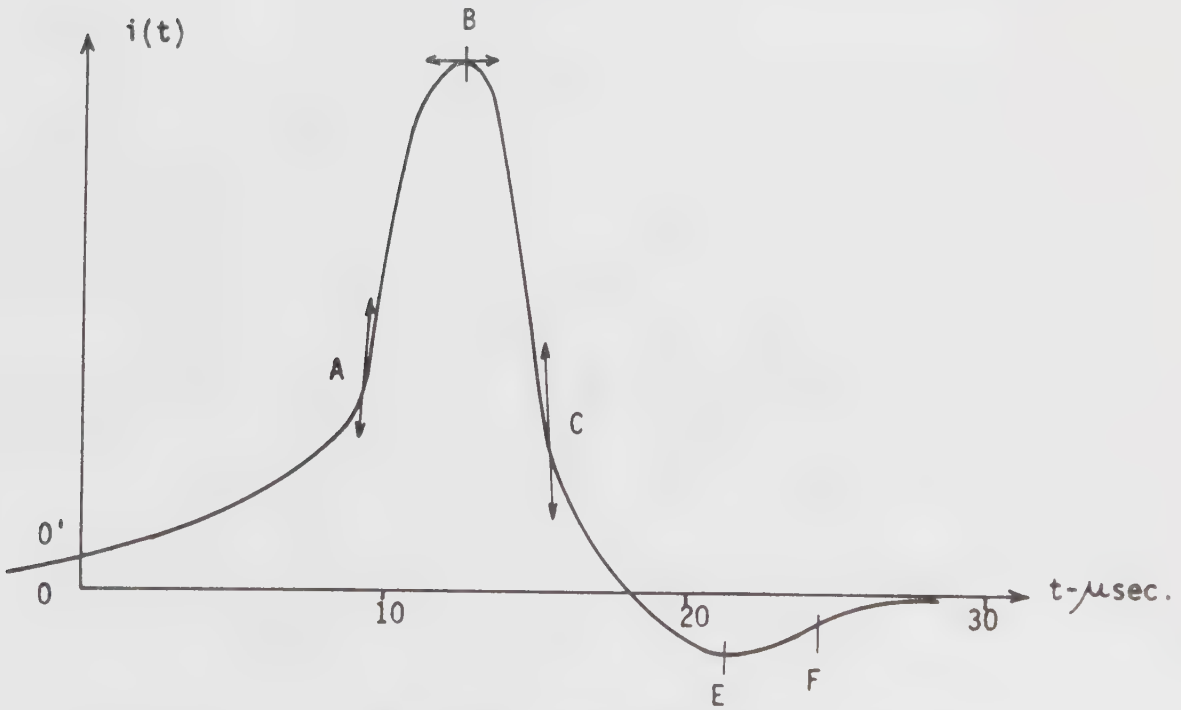


fig. 2.3 - b : Impulsion courant pendant la décharge.

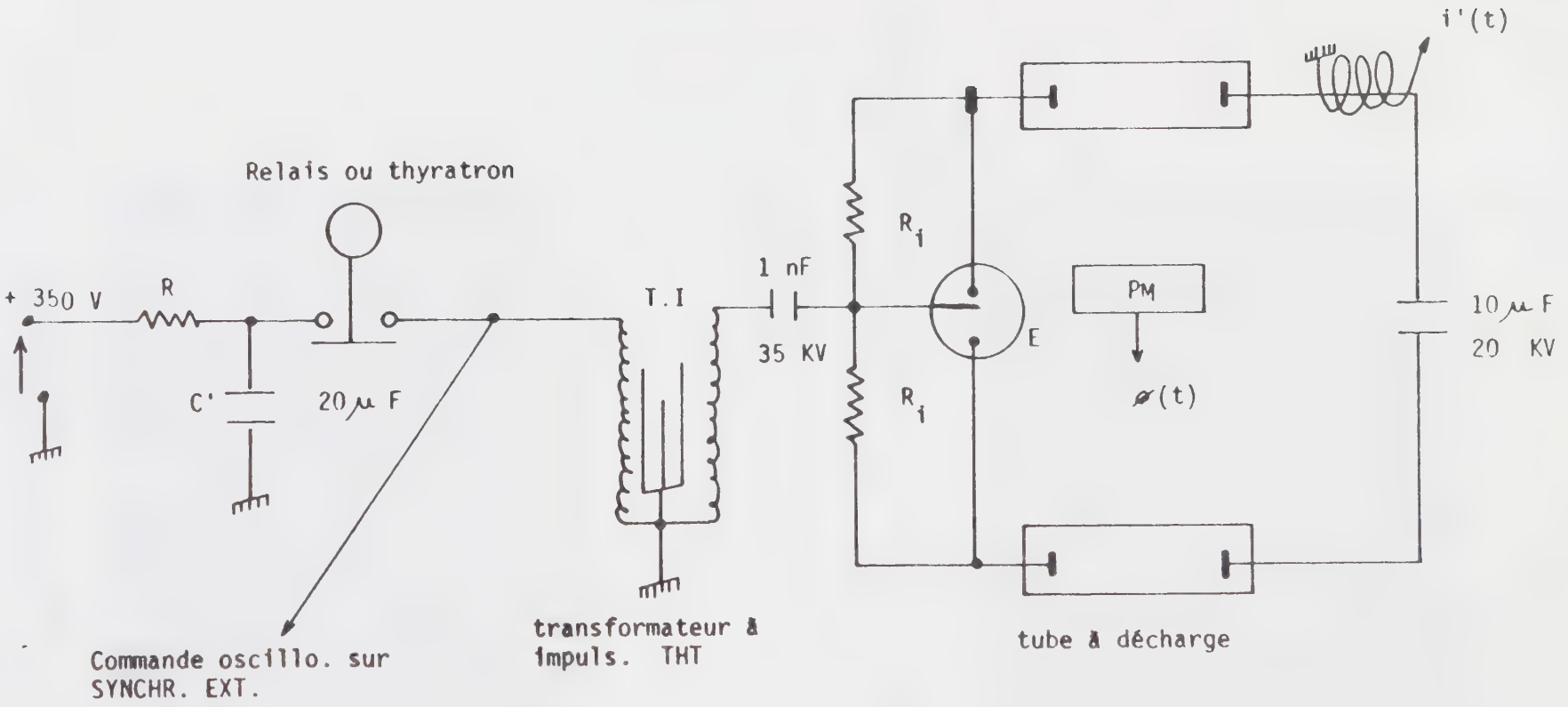


fig. 2.4 - Principe du montage utilisé pour la mesure des impulsions lumineuses $\phi(t)$ et dérivées du courant i'(t).

T.I transformateur à impulsions T.H.T.

PM Photomultiplicateur (mesure $\phi(t)$)

E Eclateur

R_f Résistance 200 MΩ—13 KV

2.2. Caractéristiques des tubes à décharge réalisés

L'utilisation des tubes à décharge en photochimie, spectroscopie, pompage laser, a pris une extension considérable. Néanmoins, la réalisation de l'appareil de photolyse à éclairs avec les tubes à décharge commerciaux nous a causé de nombreux déboires (3). En effet, tous les tubes à décharge ont implosé sous des énergies inférieures à 700 joules dans les conditions normales d'utilisation (deux tubes à décharge identiques montés en série), alors que d'après le constructeur, ces tubes sont prévus pour supporter des énergies supérieures à mille joules par unité (3).

Ceci nous a conduit à fabriquer des tubes à décharge, d'un prix de revient très modique, pouvant supporter des énergies supérieures à 2000 joules par éclair dans les mêmes conditions d'utilisation.

De nombreuses publications scientifiques (4,5,6) relatives aux tubes à décharge montrent que dans la plupart des cas, l'énergie est limitée à quelques centaines de joules.

Nous avons pour notre part obtenu des résultats nettement supérieurs :

- . plus de deux mille joules par éclair (essais à 4000 joules avec deux tubes à décharge en série) (fig.2.1. et 2.2.);
- . durée de demi-amplitude de l'impulsion lumineuse inférieure à 20 microsecondes dans les conditions normales d'utilisation, fig.2.2., pour des tubes neufs (90 éclairs environ);
- . durée de l'impulsion courant à demi-amplitude inférieure à 5µs (fig.2.3b). Cette durée est déduite de la durée de l'impulsion obtenue en formant la dérivée i'(t) du courant pendant l'éclair, fig.2.3a. Cette impulsion dérivée est obtenue grâce à une tension induite dans quelques tours de fil entourant le conducteur qui relie les condensateurs aux tubes à décharge (fig.2.4);
- . plusieurs milliers d'éclairs sans renouveler le gaz de remplissage (oxygène sous une pression de 5 Torr).

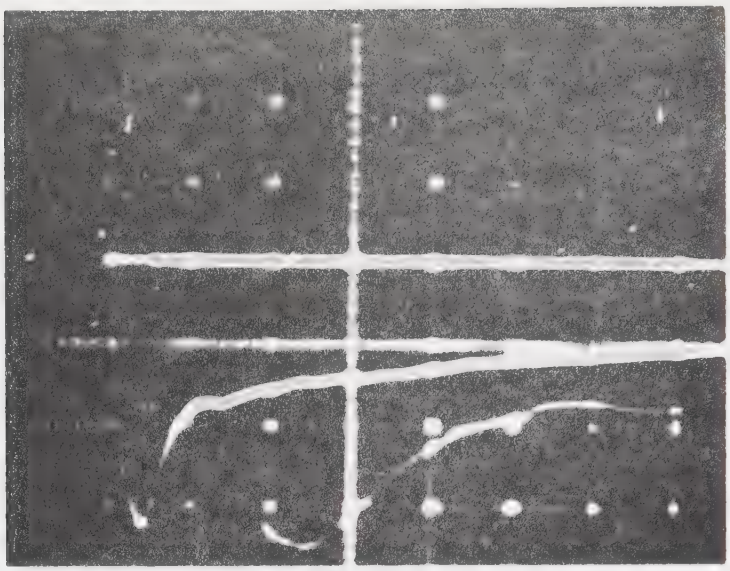


fig. 2.6 - Variation de l'impulsion i'(t) dérivée du courant durant l'éclair.
Durée des balayages de l'oscilloscope :
a) 5 µs/div. et b) 20 µs/div..

fig. 2.5 - Impulsion lumineuse $\varnothing(t)$ obtenue après plusieurs milliers d'éclairs.
Durée du balayage : 20 µs/div. (a,a') et 50 µs/div. (b,b').

Deux tubes scellés, utilisés pendant plus de deux ans dans le montage de photolyse à éclairs selon le schéma de la fig.2.4., ont permis d'obtenir, pour des énergies d'utilisation courantes (500 à 1500 joules environ), plusieurs milliers d'éclairs. Toutefois, le vieillissement des tubes à décharge entraîne une modification des caractéristiques :

- l'impulsion lumineuse $\phi(t)$ dure plus longtemps, 90 microsecondes environ demi-amplitude (fig.2.5);
- l'impulsion du courant i(t) est déformée; on s'aperçoit que si la variation de l'impulsion i'(t), fig.2.6, semble normale durant 20 microsecondes, le retour à zéro de i'(t) se fait à vitesse très lente après la variation brutale de la pente à 20 microsecondes environ. Pour déterminer l'origine de cette perturbation, nous pouvons comparer les impulsions lumineuses et dérivées du courant des lampes neuves et usagées.

L'impulsion lumineuse comparée à l'impulsion i(t) ou, ce qui revient au même, lorsqu'il s'agit simplement de la durée des impulsions, à l'impulsion i'(t) permet de déterminer facilement la durée de la désionisation du gaz de remplissage. Sachant que le maximum de i(t) correspond au zéro de i'(t), on voit (fig.2.3) pour les lampes neuves que la durée de l'impulsion courant après le maximum de i(t) est inférieure à 20 µs. L'impulsion lumineuse{$\phi(t)$}dure par contre plus de 60 µs (fig.2.2.) après son maximum.

En considérant sur la courbe $\phi(t)$ des valeurs de t assez élevées pour que l'impulsion de courant i(t) ait disparu, c'est-à-dire quand la lumière émise par le tube ne dépend que de la désionisation du gaz (ici l'oxygène), nous pouvons étudier la décroissance de la lumière émise avec le temps. Plus précisément en mesurant les intervalles de temps Δt correspondant à la réduction des ordonnées de la courbe $\phi(t)$ par un même facteur, on constate que ces intervalles sont constants. Par exemple en utilisant la figure 2.2. :

- variation d'amplitude de $\phi(t)$ de 2 à 1 division $\Delta t = 12$ µs
- " " de $\phi(t)$ de 1 à $\frac{1}{2}$ division $\Delta t = 12$ µs
- " " de $\phi(t)$ de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{4}$ division $\Delta t = 12$ µs

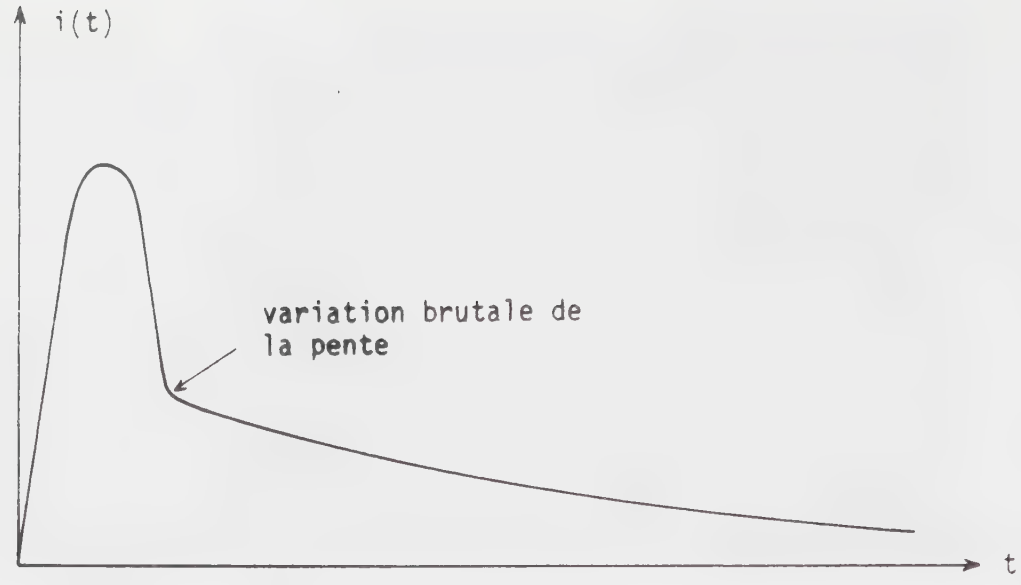


fig. 2.7 - Forme de l'impulsion i(t) déduite de celle de i'(t), fig. 2.6.

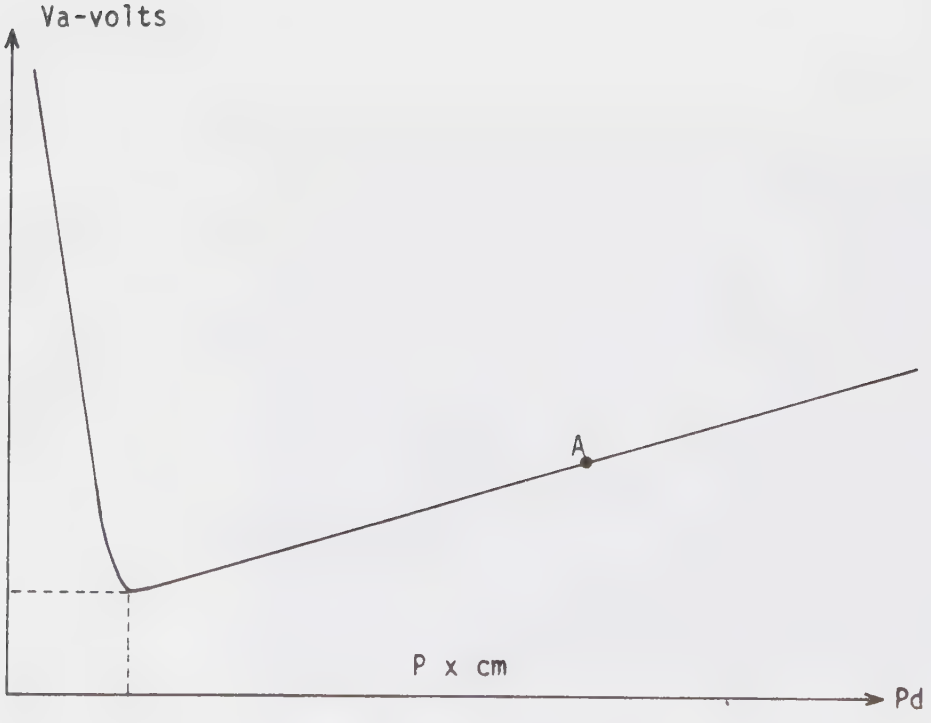


fig. 2.8 - Courbe de PASCHEN - Variation de la tension disruptive Va en fonction du produit Pd. (pression X distance des électrodes).

Ceci est la propriété caractéristique d'une courbe exponentielle. Nous pouvons donc dire que si l'excitation était provoquée par une impulsion courant de durée négligeable, la durée de l'impulsion lumineuse demi-amplitude serait de 12 µs ; c'est la durée de désionisation du gaz de remplissage (ici l'oxygène) des tubes à décharge, en admettant qu'il n'y ait aucune perturbation pour les lampes neuves.

En procédant de la même façon pour les lampes usagées, (fig.2.5 et 2.6), on trouve que le temps de désionisation du gaz est cette fois de l'ordre de 70 µs. Ceci semble indiquer la présence dans le tube d'autres gaz dont l'effet se fait sentir après le maximum de i(t) (fig.2.7), c'est-à-dire après le zéro de i'(t), (fig.2.6). En effet, nous avons montré sur un mémoire présenté au C.N.A.M. (3) que les intervalles du temps Δt séparant le maximum, le zéro et le minimum de i'(t) sont égaux; or, si ceci est vérifié pour les lampes neuves, ce n'est plus vrai dans le cas des lampes usagées.

Une autre constatation confirme l'hypothèse de la présence d'autres gaz, c'est l'augmentation de la tension disruptive avec le nombre d'éclairs. Comme cet effet se manifeste dès les premiers éclairs, nous ne pensons pas qu'il puisse être attribué au phénomène de pulvérisation cathodique, qui constitue en fait la cause principale de la limitation de vie moyenne des tubes à décharge fonctionnant en régime disruptif.

Pour une pression de remplissage P = 5 Torr, le produit P.d (d distance inter-électrodes) se situe au-delà du minimum de la courbe de Paschen, par exemple en A, fig.2.8.

Une diminution de la pression aurait pour effet de réduire la tension disruptive des tubes à décharge dès les premiers éclairs pour décrire la courbe de Paschen; or, c'est l'effet inverse que nous avons constaté. Donc l'augmentation de la tension disruptive dès les premiers éclairs n'est pas due à la "pulvérisation cathodique" mais plutôt à l'apparition d'autres gaz de remplissage pendant les éclairs. La présence de ces gaz a pour effet d'augmenter la pression intérieure et par suite la tension disruptive.

Les considérations ci-dessus autorisent à penser que :

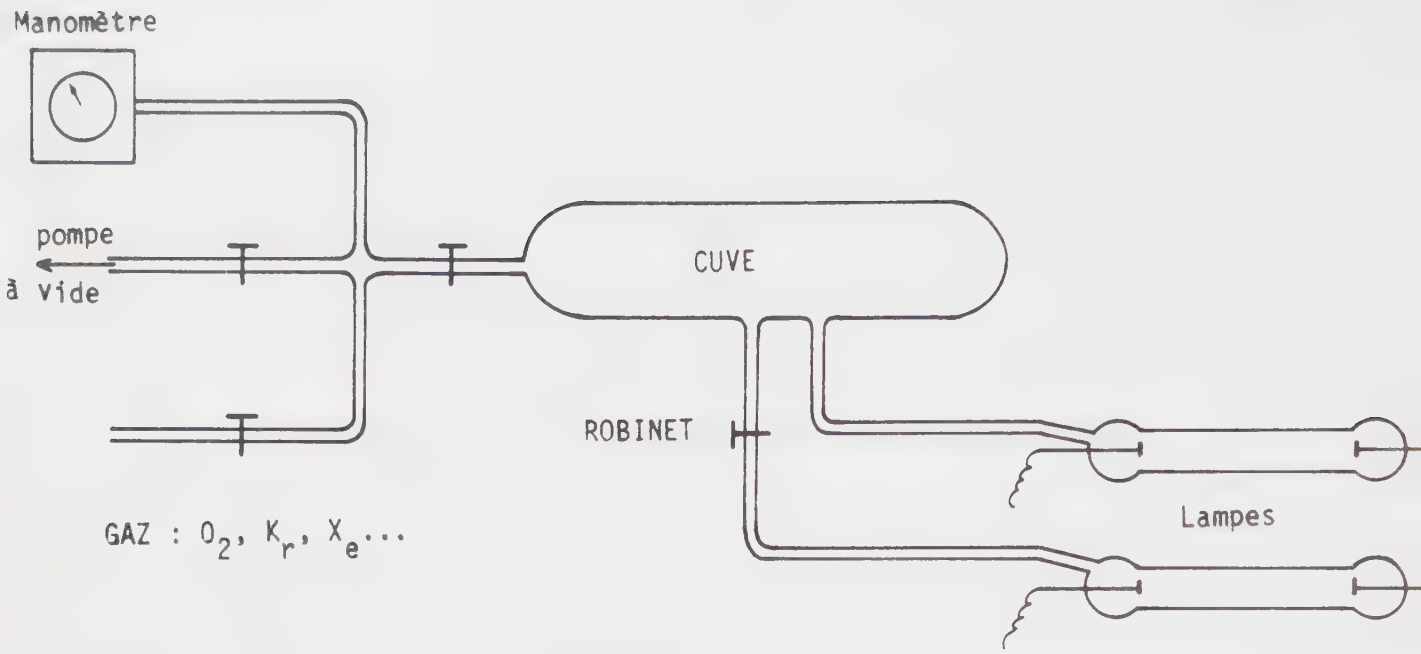


fig. 2.9 - Principe du montage fixe réalisé pour chaque unité de photolyse.

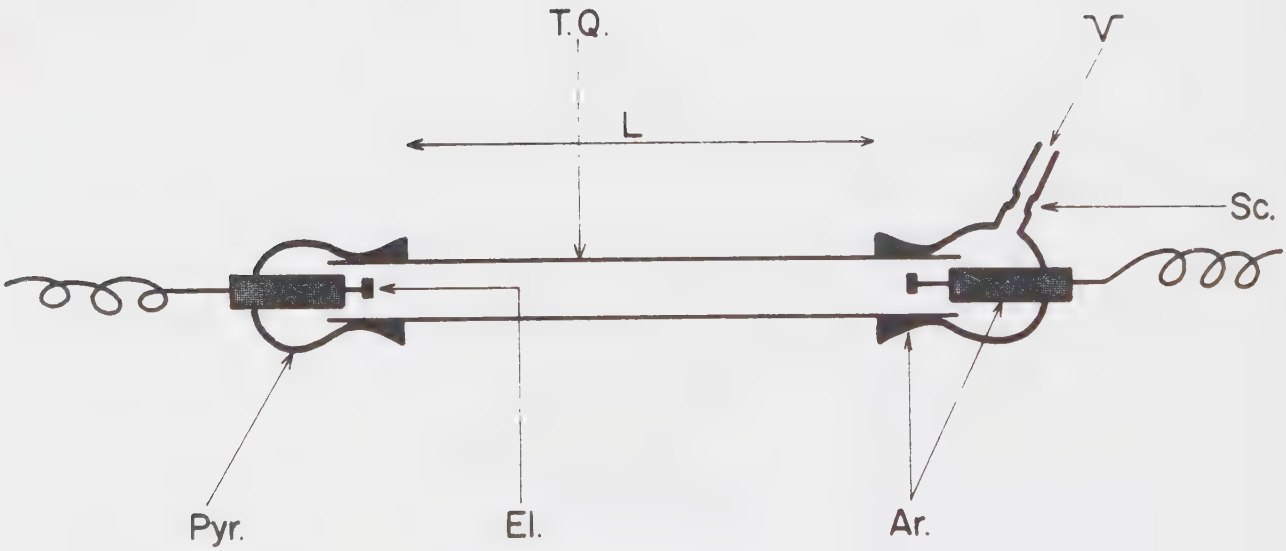


fig. 2.10 - T.Q : tube en quartz ; V : vide et remplissage ;
Sc : scellement ; Ar : Araldite ; El : électrodes ; Pyr : Pyrex
L = 20 cm.

1. Au début de l'éclair, les ions oxygène en excès se désactivent rapidement et ce gaz n'intervient que durant les vingt premières microsecondes de la décharge; ceci peut expliquer la variation brutale de la pente de i(t) par la diminution rapide du nombre de paires d'ions entraînant une agumentation brutale de la résistivité du plasma.

2. Après les vingt premières microsecondes, c'est l'effet du ou des gaz perturbateur(s) qui l'emporte, ce qui a pour conséquence d'accroître considérablement la durée de l'impulsion lumineuse.

Ces gaz proviennent probablement de la décomposition d'un polymère, "l'Araldite", que nous utilisons dans les fabrications des tubes à décharge comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Pour tenter de nous affranchir de ces perturbations, nous avons finalement opté pour la réalisation d'un ensemble fixe permettant de faire le vide et le remplissage des tubes à décharge deux par deux, c'est-à-dire par unité de photolyse (fig.2.9). Ceci évite le scellement des lampes et permet le renouvellement du gaz de remplissage qui peut d'ailleurs être changé selon l'efficacité lumineuse désirée (7). Mais il persiste un facteur qui augmente la durée des éclairs : "l'Araldite", utilisée pour le scellement des tubes, dégage des gaz qui s'adsorbent à la surface des électrodes. Cette cause pourra être supprimée en utilisant des soudures verre-métal pour la fixation des électrodes.

En pratique, pour un certain nombre de mesures effectuées au laboratoire de Chimie Organique, ceci ne présente pas d'inconvénients, la durée de vie des espèces transitoires étudiées étant généralement supérieure à quelques millisecondes. Nous pouvons donc affirmer que les lampes construites selon ce modèle sont utilisables pour plusieurs milliers d'éclairs à des énergies importantes. Nous pensons que la suppression de "l'Araldite", par soudure directe du quartz au métal, permettrait d'obtenir plusieurs milliers d'éclairs brefs d'énergie importante, voire plusieurs dizaines de milliers en utilisant le montage de la fig.2.9.

2.3. Principe de fabrication des tubes à décharge et des éclateurs*

2.3.1. *Les tubes à décharge*

Les tubes à décharge de photolyse sont réalisés conformément au schéma fig.2.10.

Un tube en quartz de 25 cm de long, 15 mm de diamètre intérieur et 19 mm de diamètre extérieur est collé aux embouts en "Pyrex" à l'aide d'"Araldite". Les électrodes en tungstène poli sont de la même façon collées aux embouts. La distance séparant les électrodes est de 22 cm et les surfaces circulaires en regard ont un diamètre de 1 cm. Un des embouts se termine par un tube de plus faible diamètre permettant de vider et de remplir le tube. Le tube, une fois rempli, peut être scellé, s'il y a lieu, ce qui n'exclut pas la possibilité de recharge.

Il n'est pas nécessaire de réaliser un vide poussé, mais il est préférable, surtout si le gaz de remplissage est bon marché comme l'oxygène, de faire un vide de 10^{-4} Torr par exemple et un premier remplissage à quelques Torr ; puis quelques éclairs répétés pour déshydrater et enfin refaire le vide et le remplissage à la pression désirée.

Les tubes réalisés selon ce principe présentent l'avantage de permettre des décharges à très grandes énergies sans risque d'implosion. En effet, pendant l'éclair la variation de pression dans les régions froides (derrière les électrodes) est faible et l'onde de choc est répartie sur une grande surface.

2.3.2. *Les éclateurs*

Les éclateurs sont réalisés suivant le même principe que les tubes à décharge mais l'enveloppe est entièrement en "Pyrex" (fig.2.11.).

---

* Les tubes à décharge et les éclateurs ont été réalisés en collaboration avec M. Jacques LE SAINT.

La distance séparant l'extrémité des électrodes, identiques aux précédentes, est de un centimètre. La troisième électrode de commande est centrale. Le gaz de remplissage est de l'azote sous une pression suffisante pour obtenir une tension disruptive supérieure à la tension maximum d'utilisation (600 Torr correspondent à environ 20 KV de tension disruptive).

Le temps de réponse de l'éclateur à une impulsion de commande de l'ordre de 35 KV est négligeable dans les conditions normales d'utilisation, c'est-à-dire des tensions de charge des condensateurs de photolyse supérieures à 8 KV.

2.4. Description du montage électrique utilisé pour les deux unités de photolyse

Le schéma de principe d'une unité de photolyse à éclairs, réalisée au Laboratoire de Chimie Organique avec les tubes et les éclateurs que nous avons fabriqués, est représenté sur la fig.2.12.

Les deux tubes à décharge sont mis en série avec un éclateur. L'éclateur est monté en parallèle avec deux résistances de 200 MΩ en série. Le point milieu des résistances est relié à l'électrode centrale de l'éclateur qui est ainsi mise au potentiel zéro. Les lampes remplies sous une pression d'oxygène de 5 Torr et l'éclateur, sous 600 Torr , avant d'être scellées, ont été utilisées plus de deux ans dans le circuit (fig.2.12). La tension disruptive des deux lampes en série est de l'ordre de 5 à 6 KV c'est-à-dire inférieure à la tension minimum d'utilisation 8 KV.

Dans de telles conditions, dès que la tension de charge V aux bornes du condensateur devient supérieure à la tension disruptive, les lampes sont traversées par un courant de préionisation $\frac{V}{R}$; ce courant est donc compris entre 20 et 50 µA dans les conditions normales d'utilisation et peut être augmenté dans des proportions importantes si cela est nécessaire.

La préionisation des lampes présente de nombreux avantages surtout quand l'éclair doit être retardé par rapport à une référence. C'est le cas de l'éclair de la deuxième unité de photolyse et de celui de spectroscopie qui doivent être allumés avec un retard prédéterminé par rapport à l'éclair précédent.

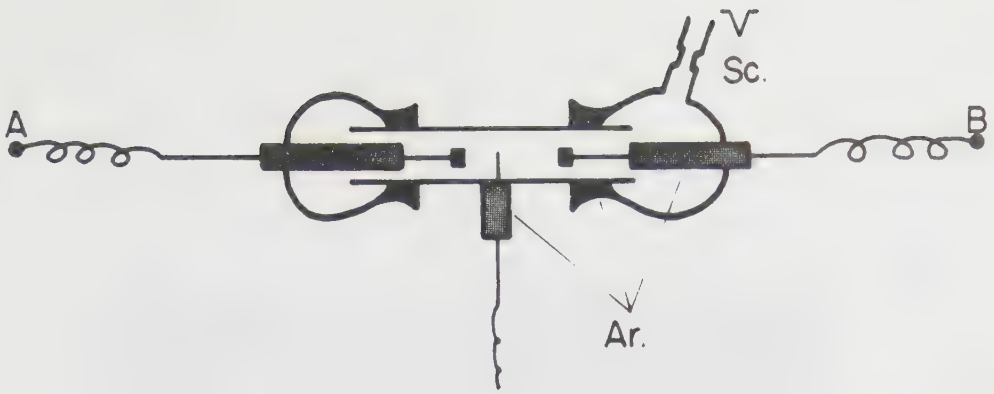


fig.2.11 - Eclateur -

Ar - Araldite; V - vide; Sc - scellement.

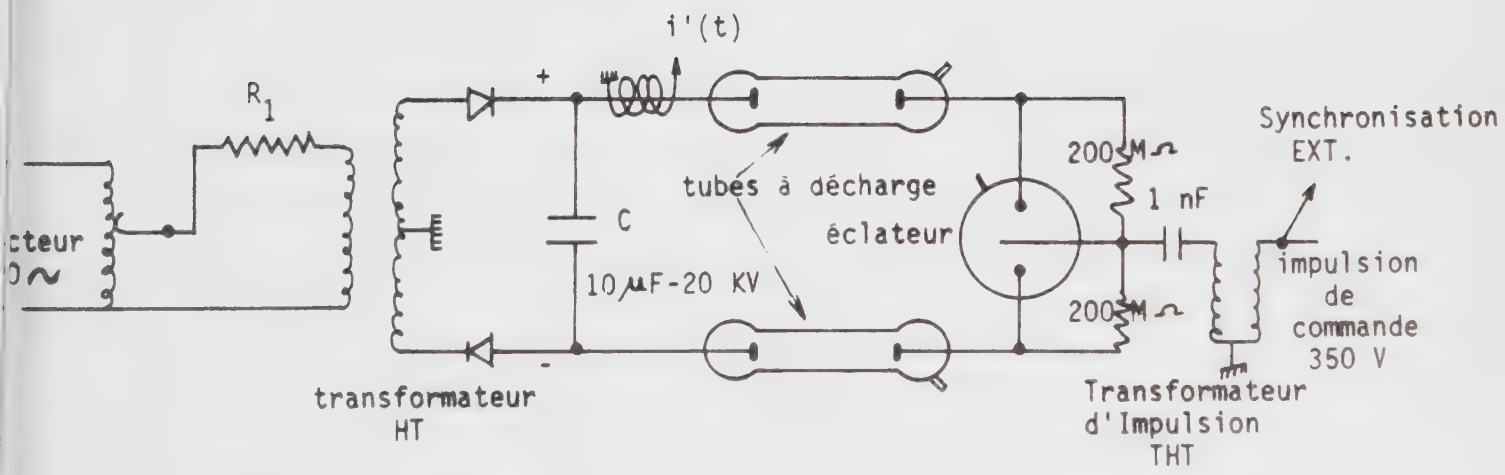


fig. 2.12 - Schéma de principe d'une unité de photolyse.

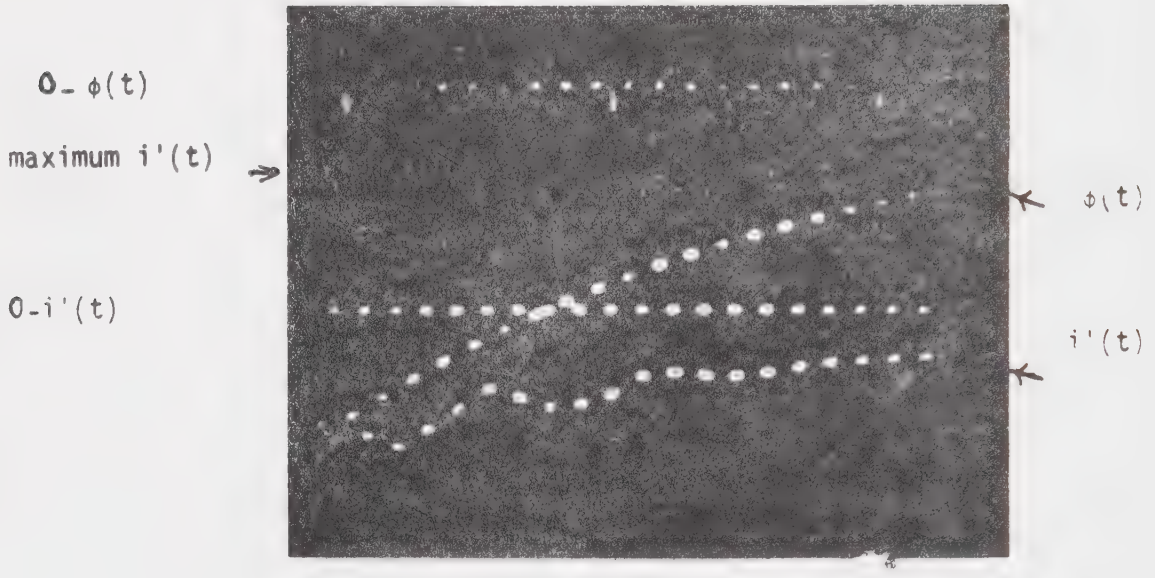


Fig. 2.13 - i'(t) et φ(t)
Oscilloscope en synchronisation EXT. (déclanchement par l'impulsion de commande du transformateur à impulsion T.H.T.) ; balayage horizontal 20 us/div.

La préionisation présente par ailleurs de nombreux intérêts :

. Le temps de montée de l'impulsion est réduit et les éclairs sont plus reproductibles; on peut remarquer sur la figure 2.13 que l'impulsion i'(t) commence dès le début du balayage de l'oscilloscope, c'est-à-dire dès l'application de la commande de l'allumage. Le temps de réponse de l'éclateur est donc négligeable.

. Des retards très précis peuvent être introduits bien que la durée de l'ionisation d'un gaz ne soit pas reproductible même dans les conditions identiques d'utilisation. En employant la préionisation, le temps d'allumage sera toujours le même.

. La technique de préionisation rend possible l'emploi des gaz ayant un temps d'ionisation long et variable tel l'oxygène (7) qui présente en outre l'avantage de se désioniser plus vite que le krypton ou le xénon (7,8), donc d'obtenir des impulsions lumineuses plus brèves.

Une autre particularité du montage est de limiter la vitesse de charge des condensateurs par une résistance (R_1 sur la figure 2.12) insérée dans le primaire transformateur haute tension. L'intérêt de cette disposition est que cette résistance n'a pas à satisfaire à des conditions d'isolement très dures et de ce fait coûte beaucoup moins cher que lorsqu'on l'introduit dans le secondaire.

Le calcul des caractéristiques électriques des circuits de décharge, résistance et inductance, ne présente aucune difficulté (3). Il suffit de mesurer l'impulsion dérivée i'(t) du courant qui est obtenue en mesurant à l'oscilloscope la tension induite dans quelques tours de fil entourant le conducteur qui relie le condensateur au tube à décharge (fig.2.12).

La forme de i'(t) permet de déduire :

. le temps d'ionisation du gaz (maximum de i'(t));

. le temps correspondant au maximum de l'impulsion courant (o de i'(t));

. le temps correspondant à l'inflexion de l'impulsion courant (maximum de i'(t)).

La mesure de ces temps permet de calculer aisément la résistance R et l'inductance L qu'on peut associer au montage. Connaissant R et L, on peut calculer l'intensité i(t), la puissance et l'énergie dissipée en fonction du temps. La valeur de L ainsi évaluée correspond au montage réalisé et tient compte en particulier du couplage entre les deux lampes distantes de 6 cm et parcourues par des courants de sens contraires.

Dans le cas du circuit que nous utilisons, l'exemple développé dans le mémoire présenté au C.N.A.M. (3) a conduit aux résultats suivants :

. $R = 0{,}25\ \Omega$

. $L = 625.10^{-9}\ H$

On en déduit les caractéristiques de la décharge électrique avec V_o tension de charge des condensateurs :

a) *courant crête*

$I_M = 2{,}2\ V_o$

$V_o = 20\ KV \Longrightarrow I_M = 44\ KA$

b) *puissance continue de crête*

$P_M = 1{,}25\ V_o^2$

$V_o = 20\ KV \Longrightarrow P_M = 500\ MW$

Ceci permet, connaissant les caractéristiques électriques des conducteurs et des condensateurs utilisés, de déduire la résistance et l'inductance des lampes. Ainsi est-il possible de déterminer les caractéristiques géométriques des tubes à utiliser pour se placer à l'amortissement critique, condition de rendement optimum pour un condensateur imposé ou, de déterminer la valeur de la capacité à utiliser, le circuit et les lampes étant imposées.

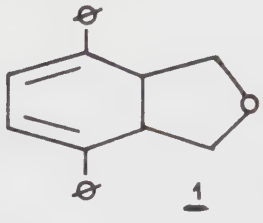
Le comparaison de l'impulsion i'(t) avec l'impulsion lumineuse $\phi(t)$ permet comme nous l'avons déjà vu en 2.2. de déterminer l'ordre de grandeur du temps de désionisation du gaz.

III. RESULTATS OBTENUS EN RECHERCHE PHOTOCHIMIQUE

L'appareil ainsi conçu a permis à Monsieur Jacques LE SAINT d'obtenir des résultats originaux dans le domaine de l'énolisation des systèmes polycarbonylés : déplacement de l'équilibre cétone-énol et énol-énol par irradiation et mesure de la cinétique de retour à l'équilibre initial (9).

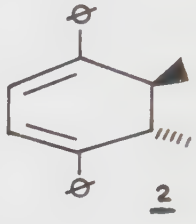
M. René RUMIN* a tenté, principalement par photolyse à éclairs, d'obtenir des renseignements sur les états excités à partir desquels ont lieu les réactions photochimiques observées chez les composés de la série du cyclohexadiène-1,3 : (10)

- éther-oxyde 1



1

- dérivé trans-diméthylé 2



2

L'étude,par photolyse à éclairs, de l'éther-oxyde 1 en solution dans la paraffine, permet d'observer trois zones d'absorption vers 3800, 7500 et 11500 Å, qu'on peut attribuer à des transitions du premier niveau triplet T_1 vers les niveaux d'énergie T_n supérieurs. La durée de vie à demi-amplitude de T_1 est de l'ordre de la seconde, quelle que soit la région de détection (les courbes de désactivation ont toutes la même allure). Dans l'éthylène-glycol, nous retrouvons des résultats comparables, mais avec une durée de vie d'environ 10 ms, donc plus courte que dans la paraffine, ce qui s'explique par la différence de viscosité des solvants. Dans ce solvant plus polaire, on observe un déplacement des zones d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes : elles se situent vers 4500, 8800 et 12300 Å.

* En collaboration avec M. Jacques LE SAINT et moi-même.

Les résultats obtenus par cette méthode confirment donc la facilité de passage à l'état triplet de l'éther-oxyde 1, qui réagit avec l'oxygène pour donner un photo-oxyde: passage de l'oxygène à l'état singulet excité et réaction sur le substrat à l'état fondamental.

Par contre, une étude qualitative du dérivé trans-diméthylé 2 nous a donné les résultats suivants : dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'éther-oxyde 1, on ne détecte pas d'absorption attribuable à un triplet, mais on constate que le diène a entièrement disparu au bout de trois ou quatre éclairs de photolyse. L'absence apparente d'état triplet permet de penser que les réactions photochimiques observées chez ce composé ont pour origine l'état singulet excité, probablement S_1, ce qui est d'ailleurs confirmé par d'autres méthodes d'investigations.

Pour le moment, nous n'avons pas encore essayé de mettre en évidence des molécules portées à des niveaux d'excitation supérieurs à celui du premier état excité. Néanmoins, dans le cas de molécules du type de l'éther-oxyde 1 dont nous connaissons les zones d'absorption et les différences d'énergie entre les états excités T_1,... T_n, nous pensons que deux éclairs photolytiques brefs et intenses devraient permettre de mesurer la durée de vie de l'état excité T_2 par exemple, dans un solvant visqueux comme la paraffine.

IV. CONCLUSION

Nous avons montré la possibilité de réaliser simplement et à bon marché des tubes à décharge et des éclateurs pouvant être utilisés dans les montages de photolyse à éclairs jusqu'à des énergies de plusieurs milliers de joules sans risque d'implosion tout en obtenant des éclairs brefs et reproductibles.

L'utilisation d'un éclateur dans le circuit de décharge des condensateurs permet la préionisation du gaz de remplissage. La préionisation améliore considérablement le temps de réponse et rend reproductible le temps d'allumage. Ainsi, les retards entre les éclairs peuvent être introduits avec une bonne précision quel que soit le gaz utilisé.

L'appareil que nous avons mis au point est destiné à permettre aux chercheurs d'étudier des espèces de courte durée de vie : radicaux libres, molécules portées à différents niveaux d'excitation ou intermédiaires réactionnels et de déterminer directement, dans les cas simples, les mécanismes et les processus chimiques et physiques. De telles observations sont pratiquement impossibles à faire par d'autres techniques parce que la concentration en espèces transitoires est trop faible pour permettre la détection même lorsque la solution est soumise à une illumination continue et intense.

L'appareillage que nous avons réalisé présente, par rapport à ceux qui existent, l'originalité de permettre la synchronisation de deux éclairs photolytiques très intenses et de même énergie. On peut ainsi espérer mettre en évidence des molécules portées à des niveaux d'excitation supérieurs à celui du premier état excité.

Finalement, nous indiquons un procédé simple pour calculer les caractéristiques électriques des circuits de décharge des condensateurs dans les tubes à décharge, ce qui permet, en général, de définir le type de montage à utiliser afin de se placer dans les conditions optimums de rendement c'est-à-dire à l'amortissement critique. L'ordre de grandeur de la durée de désionisation des gaz de remplissage des tubes à décharge peut aussi être obtenu en comparant l'impulsion courant et l'impulsion lumineuse.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE ET REALISATION

D'UN ENSEMBLE DE SIMULATION

ET D'ANALYSE DES CINETIQUES CHIMIQUES

I. INTRODUCTION

Dans la première partie de ce travail, relatif à la photolyse à éclairs, nous avons vu que le dispositif de détection et de mesure spectrophotocinétique permet d'enregistrer la variation du courant détecté par le photomultiplicateur. Ce courant est directement proportionnel à l'intensité lumineuse incidente.

L'expérimentateur analyse graphiquement point par point la courbe enregistrée pour obtenir la cinétique de disparition des composés transitoires et l'ordre de la réaction photochimique.

En considérant la forme mathématique des équations cinétiques chimiques nous avons pensé qu'il était possible d'obtenir directement, en temps réel, la cinétique d'apparition ou de disparition des composés transitoires et l'ordre de la réaction à l'aide d'un ensemble électronique analogique permettant d'analyser directement le signal détecté par le photomultiplicateur.

A notre connaissance, il n'existe actuellement sur le marché qu'un appareil évitant ces calculs fastidieux. Il s'agit d'un dispositif, d'ailleurs limité à l'analyse des réactions du premier ordre, qui utilise une technique très différente de celle que nous avons utilisée : la fonction décrivant la variation du courant débité par le photomultiplicateur est mise en mémoire sous forme digitale et analysée ensuite.

Le prix de vente de cet appareil est très élevé, environ cinquante fois le prix de revient du dispositif que nous décrivons.

Le bloc calculateur que nous avons conçu, bien qu'initialement prévu pour l'étude des cinétiques de disparition des espèces transitoires (états triplet, radicaux libres, ...) obtenues à partir d'un système impulsionnel (impulsion lumineuse, arc électrique, variation de température,...) peut être utilisé pour la détermination de l'ordre des réactions physico-chimiques même si cet ordre est fractionnaire ou dégénéré.

Dans cette étude nous nous proposons de mettre en évidence, outre l'intérêt que présente le calculateur en recherche spectrophotochimique, les précieux services qu'il peut rendre, associé au simulateur

de réactions chimiques que nous avons également mis au point, dans l'enseignement de la cinétique.

Avant d'aborder l'étude et la description de l'appareillage réalisé, nous consacrons quelques pages à des généralités sur la cinétique chimique et sur les techniques de calcul analogique mises en oeuvre.

II. NOTIONS DE CINETIQUE CHIMIQUE (11)

Les réactions chimiques ne sont pas instantanées. Si certaines d'entre elles, comme les explosions, le paraissent à cause de leur rapidité, beaucoup se déroulent dans un espace de temps fini.

La cinétique chimique a donc pour but d'étudier la vitesse des processus intermédiaires entre l'état initial et l'état final de différents réactifs mis en présence. C'est cet état transitoire que nous nous sommes proposé de simuler dans les cas simples et d'analyser à l'aide du calculateur dans les cas réels et simulés.

2.1. Mécanisme élémentaire - molécularité -

Alors qu'on serait tenté de les considérer comme des réactions simples beaucoup de transformations chimiques sont en fait la superposition dans le temps d'un certain nombre de processus que l'on appelle des "réactions élémentaires".

Quelquefois, la réaction expérimentalement observée se réduit à une seule de ces étapes; quelquefois, elle en comporte plusieurs. Dans un cas comme dans l'autre, chacun des actes élémentaires ne fait intervenir qu'un nombre restreint de réactifs : un ou deux en général, rarement trois qui sont soit les réactifs initiaux, soit des intermédiaires formés en cours de réaction.

Le nombre d'espèces individualisables (ions ou molécules) en jeu dans chaque acte élémentaire est ce que l'on appelle sa "molécularité".

Nous retiendrons ces deux aspects essentiels en cinétique chimique :

a) acte élémentaire et molécularité;
b) réaction globale à considérer comme la superposition de plusieurs actes réactionnels élémentaires.

2.2. Vitesse de réaction

Etant donné la réaction :

$$pA + qB + \ldots \longrightarrow lL + mM + \ldots$$

Réactifs — Produits

on exprime généralement sa vitesse par rapport aux réactifs et aux produits qu'elle met en oeuvre, ce qui conduit à diverses définitions plus ou moins équivalentes.

2.2.1. *Vitesse totale*

On définit une vitesse totale pour chacun des éléments intervenant dans la réaction. Les vitesses relatives aux réactifs A,B, etc... sont définies par les relations :

$$V_A = -\frac{dN_A}{dt}, \quad V_B = -\frac{dN_B}{dt}, \ \ldots$$

où dN_A, dN_B,... sont les nombres de molécules des réactifs A,B,... qui disparaissent pendant le temps dt.Quant aux vitesses relatives aux produits, elles sont par définition données par :

$$V_L = +\frac{dN_L}{dt}, \quad V_M = +\frac{dN_M}{dt}, \ \ldots$$

dN_L, dN_M représentent les nombres de molécules des produits L,M,... apparaissant pendant le temps dt.

La vitesse de disparition d'un réactif est ainsi une quantité négative tandis que la vitesse de formation d'un produit est une quantité positive.

L'unité de temps utilisée est, en général, la seconde; on emploie parfois la minute ou l'heure.

2.2.2. *Vitesse spécifique*

Dans les études comparatives, comme l'état d'un milieu est mieux défini par ses propriétés intensives (nombre de moles par unité de volume par exemple) que ses propriétés extensives (nombre total de moles), il est préférable de définir la vitesse par le nombre de moles du réactif A, B.. ou, du produit L,M.., transformé par unité de volume :

Soit V le volume occupé à l'instant t, on a ainsi pour A :

$$v_A = \frac{\text{vitesse totale}}{V} = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt}$$

Cette définition présente l'avantage d'être générale et valable, tant pour les réactions s'effectuant avec variation de volume que pour les transformations à volume constant.

a) lorsque le volume reste constant au cours de la transformation, comme le nombre de molécules de A, par exemple, dans l'unité de volume représente sa concentration $\{A\} = \frac{N_A}{V}$, le terme $\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt}$ est alors la vitesse de variation de la concentration de A :

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{d\{A\}}{dt}$$

et

$$v_A = -\frac{d\{A\}}{dt} \text{ ; de même :}$$

$$v_B = -\frac{d\{B\}}{dt} \text{ ; ....}$$

$$v_L = \frac{d\{L\}}{dt} \text{ , ...}$$

et l'on adopte comme mesure de la vitesse spécifique par rapport à A,B,..., L,M.... la vitesse de variation de la concentration de A,B..., L,M... au cours du temps.

b) lorsque le volume V du système varie au cours de la réaction les conclusions du paragraphe (a) ne sont plus applicables.

En effet, dans la relation de définition

$$v_A = - \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$$

remplaçons N_A par sa valeur, soit $N_A = V \{A\}$ où les deux termes V et $\{A\}$ peuvent dépendre du temps, il vient :

$$v_A = - \frac{1}{V} \left[V \frac{d\{A\}}{dt} + \{A\} \frac{dV}{dt} \right] = - \frac{d\{A\}}{dt} - \frac{\{A\}}{V} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Le premier terme du second nombre indique l'effet de la transformation chimique, tandis que le deuxième provient de l'effet volumétrique dont elle s'accompagne. Généralement on opère à volume constant et c'est pourquoi on écrira désormais : $V_A = d\{A\}/dt$.

2.2.3. *Influence des concentrations sur la vitesse*

La vitesse (v) dépend d'un certain nombre de facteurs : en particulier de la température (T) à laquelle la réaction a lieu et des concentrations des corps qui interviennent.

A volume constant on a :

$$v_A = - \frac{d\{A\}}{dt} = kF \left\{ \{A\}, \{B\} \ldots \right\}$$

où k ne dépend que de la température tandis que la fonction des concentrations F est indépendante de la température.

Dans un grand nombre de cas, l'expérience montre que pour une réaction, schématisée par le bilan stoechiométrique :

$$pA + qB \ldots \longrightarrow lL + mM + \ldots$$

la vitesse v_A est de la forme

$$v_A = - \frac{d\{A\}}{dt} = k.\{A\}^{\alpha} \{B\}^{\beta} \ldots$$

Les exposants α, β sont des coefficients dont la valeur, déterminée en dernier ressort d'après les résultats expérimentaux, est liée à la notion d'ordre d'une réaction que nous allons rappeler. En d'autres termes α et β peuvent respectivement être différents de p et q.

2.3. Ordre d'une réaction

Par définition et quand la vitesse v_A peut s'exprimer sous la forme :

$$v_A = k.\{A\}^{\alpha}.\{B\}^{\beta}...,$$

l'ordre de la réaction est la somme (n) des exposants α,β auxquels il faut élever chacune des concentrations des corps réagissants pour que le produit des facteurs ainsi obtenu traduise en fonction du temps la variation expérimentalement observée de la vitesse :

$$n = \alpha + \beta + ...;$$

(α) est ce que l'on appelle "l'ordre partiel" par rapport au constituant A, (β) est "l'ordre partiel" par rapport au constituant B, ... etc.

L'ordre est donc une conception d'origine purement expérimentale; la valeur de cet ordre, quand il existe, peut nous renseigner sur la simplicité ou la complexité du mécanisme de la réaction.

REGLE de VAN'T HOFF

Si en milieu homogène, nous supposons qu'une réaction se réduit au seul acte élémentaire de A sur B.. suivant le schéma :

$$pA + qB + .. \longrightarrow \text{produits},$$

il est logique d'admettre que, pour que la réaction se produise, il faut que (p) molécules de A rencontrent (q) molécules de B... La vitesse de réaction doit alors être proportionnelle à la probabilité de rencontre de ces molécules et, par conséquent, proportionnelle aux nombres de molécules de chacune de ces espèces. Elle se présentera donc sous la forme :

$$v_A = -\frac{dN_A}{dt} = \underbrace{K.(N_A.N_A...N_A)}_{p.fois}.\underbrace{(N_B.N_B...N_B)}_{q.fois}... = KN_A^pN_B^q ., \text{ ou}$$

en introduisant les concentrations.

$$v_A = -\frac{d\{A\}}{dt} = k.\{A\}^p.\{B\}^q \ldots = k\{A\}^\alpha.\{B\}^\beta \ldots$$

L'ordre de la réaction est :

$$n = p + q + \ldots = \alpha + \beta + \ldots$$

Ainsi dans une réaction élémentaire, les ordres partiels sont les mêmes que les coefficients stoechiométriques et l'ordre global est égal à leur somme; il sera positif, entier et simple, égal à 1,2,3... puisque les entités réagissantes sont insécables.

Ordre global, molécularité et stoechiométrie identiques, ordres partiels, égaux aux coefficients stoechiométriques de chaque réactif, constituent pour la réaction une caractéristique particulière; on dit qu'elle obéit à la règle de Van't Hoff.

REACTIONS METTANT EN JEU DEUX REACTIFS

Soit la réaction $pA + qB \longrightarrow$ produit, mettant en jeu deux réactifs A et B dans le premier membre du bilan stoechiométrique. L'équation de la vitesse de la réaction peut généralement s'écrire sous la forme :

$$-\frac{d\{A\}}{dt} = v_A = k\{A\}^\alpha.\{B\}^\beta$$

si la réaction admet l'ordre $n = \alpha + \beta$

En posant

.(a) la concentration initiale du réactif A,

.(b) la concentration initiale du réactif B,

.(x) la concentration du réactif A transformée au temps t,

La concentration {A} du réactif A au temps t sera :

$$\{A\} = a-x$$

et celle de {B}:

$$\{B\} = b - \frac{q}{p}x$$

L'équation de vitesse en fonction de x s'écrit dans le cas général :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d\{A\}}{dt} = k(a-x)^{\alpha}(b- \frac{q}{p} x)^{\beta}$$

Si la réaction obéit à la règle de Van't Hoff :

$\alpha = p$; $\beta = q$

nous avons affaire à une réaction élémentaire dont l'équation de vitesse s'écrira :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d\{A\}}{dt} = k(a-x)^{p}(b- \frac{q}{p} x)^{q}$$

CAS PARTICULIERS INTERESSANTS

1. La réaction obéit à la règle de Van't Hoff et les concentrations initiales a et b respectent les proportions stoechiométriques : $b = \frac{q}{p} a$.

L'équation de vitesse s'écrit sous la forme simplifiée :

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)^{n}, \text{ avec} \begin{cases} n = p + q \\ k' = k \ (\frac{q}{p})^{q} \end{cases}$$

"n est l'ordre de la réaction et k' la constante de vitesse ".

2. La réaction obéit à la règle de Van't Hoff mais les concentrations initiales a et b ne respectent pas les proportions stoechiométriques : $b \neq \frac{q}{p} a$.

a) $b >> \frac{q}{p} a$. Concentration de B en large excès

Quand x tend vers a à la fin de la réaction la concentration restante de b est :

$$\{B\} = b - \frac{q}{p} a \simeq b$$

c'est-à-dire pratiquement invariable et l'équation de vitesse peut s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = k''(a-x)^p$$

avec

$$k'' = k'b^q$$

Bien que la réaction soit d'ordre n = p + q, apparemment l'ordre sera seulement de p : *on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre de la réaction.* On notera que la constante apparente de vitesse k" dépend de la concentration initiale b.

b) $b > \frac{q}{p} a$ *mais la concentration de B n'est pas en large excès*

Il est impossible de mettre l'expression de la vitesse sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

pour des valeurs de n indépendantes du temps; on verra en effet que $\frac{dx}{dt}$ peut s'écrire sous la forme

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{n(t)}$$

bien que la réaction admette un ordre n fini.

REMARQUES IMPORTANTES

a) L'expérience montre statistiquement que les réactions dont on peut établir, avec quasi certitude, qu'elles se réduisent à un acte élémentaire, sont la plupart du temps bimoléculaires; on en connaît qui sont monomoléculaires et très rarement trimoléculaires; mais on n'en connaît aucune de molécularité supérieure à trois.

Ceci est d'ailleurs intuitivement conforme à la conception de la réaction chimique résultant d'une rencontre de réactifs : la probabilité de rencontre en un même point de trois entités chimiques est bien plus faible que celle de deux seulement; pour qu'il y ait rencontre de quatre entités distinctes, il faut vraiment un concours de circonstances exceptionnelles et a priori, il semble naturel d'écarter cette dernière possibilité.

b) Une réaction élémentaire obéit nécessairement à la règle de Van't Hoff mais la réciproque n'est pas forcément exacte. Une réaction dont la cinétique expérimentale est interprétable par la règle de Van't Hoff peut parfaitement être constituée par la succession de plusieurs étapes élémentaires dont l'une, beaucoup plus lente, impose sa vitesse. Ceci reste encore valable quand l'ordre expérimentalement déterminé se chiffre par une valeur numérique terminée par une fraction simple $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{3}$ par exemple. C'est généralement l'indice de l'intervention d'une espèce à l'état atomique, résultant de la dissociation de la molécule.

c) De même une réaction ayant un ordre fractionnaire et compliqué résulte d'une succession de réactions élémentaires de vitesses comparables.

CONCLUSION

Les réactions courantes étant exceptionnellement, d'après les remarques des paragraphes ci-dessus, d'ordre supérieur à deux, nous nous sommes volontairement limités à la simulation des réactions d'ordres entiers et fractionnaires inférieurs ou égaux à deux.

2.4. Etudes des réactions d'ordre simple

Les critères ci-dessus permettent de ramener qualitativement une réaction à quelques types essentiels et cela en simplifie l'étude. Toutefois c'est de la connaissance de son ordre, s'il existe, ou de la loi de vitesse qu'il faut partir pour aborder l'étude de son mécanisme.

A un ordre donné de réaction, le calcul permet de faire correspondre un certain nombre de caractéristiques quantitatives propres à ce type de réaction. Inversement, si une réaction possède ces caractéristiques, nous en déduisons qu'elles correspondent à l'ordre auquel elles sont attachées. Ceci nous conduit tout naturellement à étudier

les réactions de différents ordres ainsi que leurs particularités.

Cette approche constitue la "cinétique formelle". Nous nous limiterons à l'étude des réactions d'ordre simple qui ont été simulées ou analysées par le dispositif électronique que nous décrivons.

2.4.1. *Réactions de molécularité et d'ordre 1 - A ⟶ P*

a) loi des vitesses

Considérons une réaction du premier ordre, soit :

.(a) la concentration initiale du réactif A
.(x) la concentration entrée en réaction en temps (t)
.(k) constante de vitesse en s^{-1}

Au temps (t), la concentration présente du réactif A est :

$$\{A\} = a-x$$

Puisque la réaction est d'ordre un, on a :

$$\frac{dx}{dt} = k\{A\} = k(a-x) = -\frac{d\{A\}}{dt}$$

L'intégration de cette équation différentielle donne,
avec x = o pour t = o :

$$a-x = \{A\} = a\, e^{-kt}$$

d'où finalement

$$\left.\begin{aligned} x &= a(1-e^{-kt}) \\ \{A\} &= a\, e^{-kt} \end{aligned}\right\} \{I\}$$

b) temps de demi-réaction

Une autre quantité importante à connaître est le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$), au bout duquel la concentration du réactif est tombée à la moitié de sa valeur initiale. Dans ces conditions :

$$\{A\} = \frac{a}{2} \quad \text{pour } t = t_{1/2}$$

et

$$\frac{a}{2} = a\, e^{-kt_{1/2}}$$

soit

$$kt_{1/2} = \text{Log } 2 = 0{,}693$$

d'où

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}}$$

" Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est inversement proportionnel à la constante de vitesse (k) dont la dimension est l'inverse d'un temps".

2.4.2. *Réactions de molécularité deux (p = q = 1) et d'ordre deux (α = β = 1) : A + B ⟶ produit*

a) loi des vitesses

En ce qui concerne la loi de vitesse de réaction, appelons respectivement :

.(a) la concentration initiale du réactif A

.(b) la concentration initiale du réactif B

.(x) la concentration de A ou B entrée en réaction au temps (t)

.(k) la constante de vitesse en $\text{mole}^{-1}.1.s^{-1}$

Il est évident, d'après ce que nous avons vu dans les paragraphes précédents, que l'équation de vitesse s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\{A\}}{dt} = -\frac{d\{B\}}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

Si au départ les concentrations (a) et (b) sont égales,

$$a = b,$$

cette équation se réduit à :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

Expression que l'on obtient par ailleurs dans une réaction du type :

$$A + A \longrightarrow \text{produit}$$

L'intégration de l'équation de vitesse donne dans ce cas particulier :

$$kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

ou encore

$$\left.\begin{aligned} x &= a\,\frac{akt}{1+akt} \\ \{A\} &= \frac{a}{1+akt} \end{aligned}\right\} \quad a = b$$

Si les concentrations initiales a et b sont différentes on obtient, en appelant par convention B le produit ayant initialement la concentration la plus grande, (b > a) :

$$kt = \frac{1}{b-a}\ \text{Log}\ \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

d'où

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{ab\{e^{(b-a)kt}-1\}}{be^{(b-a)kt}-a} \\ \{A\} &= \frac{a(b-a)}{be^{(b-a)kt}-a} \\ \{B\} &= \frac{b(b-a)e^{(b-a)kt}}{be^{(b-a)kt}-a} \end{aligned}\right\} \quad b > a$$

TEMPS DE DEMI-REACTION $t_{1/2}$

a) dans le cas particulier a = b, on doit avoir pour $t = t_{1/2}$

soit $\frac{a}{2} = \frac{a}{1+akt_{1/2}}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\ a}$$

" Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale (a) du réactif et à la constante de vitesse k qui s'exprime ici en $mole^{-1}.l.s^{-1}$ ".

b) Dans le cas général b > a la concentration du corps A, initialement le moins concentré, tend vers zéro lorsque t tend vers l'infini alors que celle de B tend évidemment vers b-a, on définit donc le temps de demi-réaction par la relation :

$$x(t_{1/2}) = A(t_{1/2}) = \frac{a}{2}$$

soit

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(b-a)} \text{ Log } 2\,\frac{b-a}{b}$$

2.4.3. *Généralisation - réactions d'ordre n différent de un*

Dans le cas des réactions élémentaires du type A + B + ... ⟶ produits avec p = q = .. = 1, a = b = ... et $\alpha + \beta + \ldots = n$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n = -\frac{d\{A\}}{dt}$$

avec

.(a) la concentration initiale du réactif A de départ
.(x) la concentration entrée en réaction au temps (t)
.(k) la constante de vitesse
.a-x={A} la concentration du produit de départ A au temps t

L'intégration de l'équation différentielle ci-dessus donne, avec x = o pour t = o :

$$kt = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

Quant au temps de demi-réaction $x(t_{1/2}) = \frac{a}{2}$,

il a pour expression :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k\ a^{n-1}}$$

Des deux relations ci-dessus on déduit aisément les valeurs de x et {A} en fonction du temps et celle de $t_{1/2}$ quel que soit l'ordre (n) de la réaction envisagée.

Nous avons dressé un tableau (planche 2-1 en annexe) qui résume toutes ces fonctions dans le cas des réactions simulées par le dispositif mis au point, c'est-à-dire :

. les réactions élémentaires d'ordre 1 et 2

. les réactions d'ordre fractionnaire $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$

. la réaction A + B ⟶ produit pour des concentrations initiales de A et B différentes.

2.5. Détermination des ordres de réactions

Jusqu'ici nous nous sommes donné la dépendance entre la vitesse d'une réaction et les concentrations de ses réactifs, c'est-à-dire son ordre et nous avons déduit la loi des vitesses à laquelle elle obéit; c'est le principe de fonctionnement du simulateur mis au point.

En fait, nous savons que le problème se pose toujours en sens inverse; connaissant à chaque instant la concentration du ou des réactifs, il s'agit d'en déduire l'ordre de la réaction.

Plusieurs méthodes permettent d'arriver à ce but.

2.5.1. *Méthodes de détermination de l'ordre par intégration*

Cette méthode consiste à analyser les différentes lois des concentrations en fonction du temps et à chercher pour une série de données expérimentales, obtenues à température fixe, celle qui fournit pour la constante de vitesse (k) et pour l'ordre (n) de la réaction la meilleure

solution.

Si la vitesse de la réaction est de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

c'est-à-dire ne dépend que d'un constituant ou si, dans le cas de plusieurs réactifs, on part d'un mélange de ceux-ci en proportions stoechiométriques, on cherche à porter en fonction du temps une fonction convenable de x de façon à obtenir une droite, ce qui donne en même temps la valeur de k.

Exemples

$n = 1$: (réaction du premier ordre) $\{A\} = a-x = a\, e^{-kt}$

ou ce qui est équivalent :

$$\text{Log } \frac{a}{\{A\}} = \text{Log } \frac{a}{a-x} = kt = 2{,}3 \log \frac{a}{\{A\}}$$

Ainsi en portant

$$y = \log \frac{a}{\{A\}}$$

en fonction du temps on doit obtenir une droite de pente $\frac{k}{2{,}3}$ si la réaction est du premier ordre.

Si la réaction n'est pas du premier ordre, on vérifie par tatonnements pour quelle valeur de n en portant en fonction du temps,

$$\left[\frac{a}{\{A\}}\right]^{n-1} = y$$

on obtient une droite de pente

$$k(n-1)a^{n-1}$$

En effet, si la réaction est d'ordre n nous avons :

$$kt = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{\{A\}^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$$ (réf. planche 2.1. en annexe)

Ou encore

$$\left[\frac{a}{\{A\}}\right]^{n-1} = 1 + (n-1)a^{n-1}.kt = y$$

qui représente l'équation d'une droite de pente $k(n-1)a^{n-1}$.

Cas particulier - n = 2 -

$\frac{\{A\}}{a} = 1 + kta = y$; soit une pente ka de la droite y(t).

2.5.2. *La méthode différentielle*

L'expression de l'équation de vitesse :

$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n = k\{A\}^n$ (réf. planche 2.1. en annexe)

s'écrit sous la forme logarithmique :

$$\log \frac{dx}{dt} = \log k + n \log\{A\}$$

Ainsi, en portant $(\log \frac{dx}{dt})$ en fonction de $\log\{A\}$, on obtient une droite de pente (n) et d'ordonnée à l'origine log k.

Il faut donc déterminer la pente point par point de la courbe expérimentale (fig.2.1.),

$\{A\} = a-x(t)$

puis tracer

$\log \frac{dx}{dt}$ en fonction de $\log \{A\}$

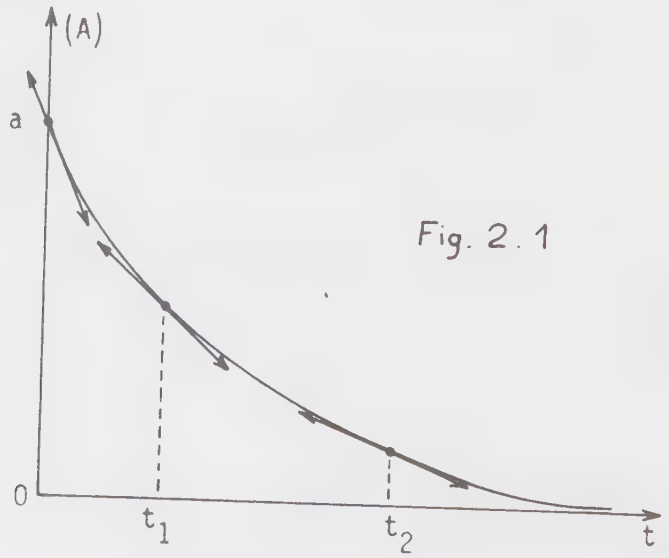


Fig. 2.1

2.5.3. *La méthode basée sur la dégénérescence de l'ordre*

Cette méthode, dite méthode d'isolement d'OSTWALD, permet de déterminer l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs.

Si la vitesse de réaction s'exprime par :

$$v = k\,\{A\}.\{B\}$$

l'ordre partiel, par rapport à un réactif quelconque, se détermine en utilisant une concentration en large excès de l'autre réactif.

Soit :

$$\left.\begin{array}{l} \text{B de concentration initiale b en excès} \\ \text{A de concentration initiale a} \end{array}\right\} \quad b >> a$$

En fin de réaction ($t \longrightarrow \infty$) nous avons

$$t \longrightarrow \infty \quad \begin{cases} \{A\} \longrightarrow & o \\ \{B\} \longrightarrow & b-a \end{cases}$$

Si, $a \ll b$, on voit que $\{B\}$ reste pratiquement invariable. Dans ce cas la vitesse de réaction est équivalente à

$$v = k'\{A\}$$

avec

$$k' = kb$$

qui représente une réaction d'ordre un par rapport à A.

De même si

$$\frac{dx}{dt} = k\{A\}^{\alpha}.\{B\}^{\beta}$$

pour une concentration de B en excès on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = k'\{A\}^{\alpha}$$

avec

$$k' = k(b)^{\beta}$$

Soit une réaction d'ordre α par rapport à A.

De même on montre que si A est en excès, on obtient une réaction d'ordre β par rapport à B et de constante de vitesse :

$$k' = k(a)^{\alpha}$$

2.5.4. Comparaison des méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction

La méthode la plus employée en pratique pour déterminer l'ordre de la réaction est la "méthode d'intégration". Cette méthode est très satisfaisante quand on a affaire à des cas simples où l'ordre est un ou deux.

Cette méthode caractérise une réaction d'après la façon dont la concentration d'un réactif ou d'un produit varie au cours du temps. Elle peut conduire à ses conclusions erronées sur la façon dont la vitesse varie avec les concentrations des réactifs :

- soit, parce que la réaction principale est perturbée par des phénomènes secondaires;
- soit parce qu'au cours du temps, les produits formés par la réaction de départ participent eux-mêmes à la réaction en la retardant ou en l'accélérant suivant le cas.

C'est la raison pour laquelle on doit toujours comparer l'ordre obtenu par la méthode d'intégration à l'ordre en fonction des concentrations initiales

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_o = k\, a^n \Rightarrow n = \frac{\log\left(\frac{dx}{dt}\right)_o - \log k}{\log a}$$

Si les deux ordres ainsi définis ne sont pas égaux, cela signifie que les produits de la réaction interfèrent.

Par contre, quand les deux ordres sont les mêmes, il est probable que le phénomène n'est pas perturbé par des réactions secondaires.

De même quand l'ordre est déterminé par la "méthode différentielle" si l'on obtient une droite c'est que le phénomène n'est pas perturbé, n reste constant.

La"méthode différentielle" est la plus rigoureuse mais aussi la plus difficile à appliquer en pratique car il s'agit de déterminer la pente d'une courbe point par point, puis de la tracer ensuite sous la forme :

$$\log \frac{dx}{dt} = \log k + n \log \{A\}$$

2.5.5. Conclusion

La détermination de l'ordre de la réaction pour les méthodes décrites ci-dessus est longue et la précision n'est pas toujours bonne. C'est pour ces raisons qu'il est recommandé de déterminer l'ordre de la réaction par plusieurs méthodes chaque fois que cela est possible.

Le calculateur du dispositif électronique analogique d'analyse des cinétiques, que nous avons mis au point, permet de déterminer l'ordre de la réaction par la méthode la plus rigoureuse, c'est-à-dire par la "méthode différentielle", quel que soit l'exposant n de l'équation de vitesse :

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^n$$

et ceci en temps réel.

Il suffit d'injecter à l'entrée du calculateur le signal correspondant à la variation de la concentration d'un réactif que l'on enregistre expérimentalement.

La méthode consiste à faire apparaître sur l'écran d'un oscilloscope une droite de pente (n) correspondant à l'ordre de la réaction. Dans le cas où l'on n'obtient pas une droite, c'est que l'ordre est dégénéré ou que la réaction n'admet pas d'ordre.

Dans la plupart des applications l'appareil de mesure ne permet pas d'enregistrer directement un signal électrique proportionnel à la variation de la concentration en fonction du temps. Dans ces cas le signal observé doit subir une transformation avant de commander le calculateur ; c'est le rôle du convertisseur.

Le convertisseur que nous avons réalisé est adapté pour obtenir à partir d'une détection spectrophotocinétique la variation de la concentration en fonction du temps. Même dans ce cas l'ordre de la réaction peut être obtenu en temps réel.

La détermination de l'ordre partiel par rapport au réactif qui disparaît par la méthode de la dégénérescence de l'ordre est aussi applicable comme nous le verrons.

Il faut signaler cependant que le calculateur, en raison de l'emploi d'un montage dérivateur qui a tendance à amplifier les signaux rapides, est assez sensible aux perturbations d'origine microphonique en particulier. Dans les cas où ces perturbations sont importantes la détermination de l'ordre n par la méthode différentielle peut être difficile. Pour limiter la portée de cet inconvénient le calculateur permet par des circuits moins sensibles de vérifier que l'ordre de la réaction est un ou deux, ce qui couvre les cas les plus fréquents.

III. MONTAGES ELECTRONIQUES DE BASE

Dans ce chapitre nous allons rappeler brièvement le principe de fonctionnement des montages utilisés pour résoudre les opérations effectuées par le dispositif électronique que nous décrivons.

La plupart des opérations analogiques sont effectuées à l'aide d'amplificateurs opérationnels, seules les multiplications sont réalisées directement par des multiplieurs.

3.1. Les amplificateurs opérationnels

3.1.1. Généralités

Le terme "amplificateur opérationnel" désignait initialement des circuits amplificateurs utilisés en calcul analogique; en effet, associé à des réseaux extérieurs appropriés, ils permettaient d'effectuer des opérations mathématiques sur des signaux variables dans le temps :

. addition, soustraction, intégration, dérivation, opérations logarithmiques et exponentielles ..

Depuis, les applications de l'amplificateur opérationnel se sont étendues dans beaucoup d'autres domaines et il prend une part de plus en plus large dans la conception et la réalisation de nombreux ensembles électroniques; ceci provient des progrès réalisés dans les techniques d'intégration qui ont fait énormément baisser le prix de revient de tels amplificateurs. Leur domaine d'utilisation s'étend d'ailleurs de jour en jour, au fur et à mesure que leurs caractéristiques progressent.

3.1.2. *Le montage inverseur - sommateur*

En écrivant l'équation des courants en A, fig.3.1., on obtient :

$$i_1 + i_2 + \ldots + i_n + i - i_e = o \qquad (I)$$

En pratique on néglige i_e, ce qui revient à poser :

$i_e = o$; $\varepsilon = o$ sans erreur appréciable sur le résultat; en effet on montre que dans tous les montages utilisant uniquement des résistances, même si l'amplificateur opérationnel employé est d'assez mauvaise qualité, ce sont en général les écarts entre les valeurs effectives des résistances et leur valeur nominale qui fixent l'erreur.

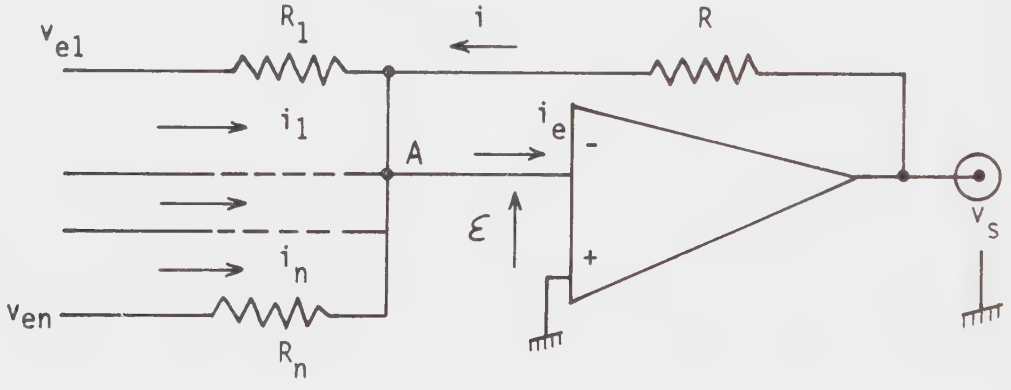


Fig.3.1. - Montage inverseur-sommateur

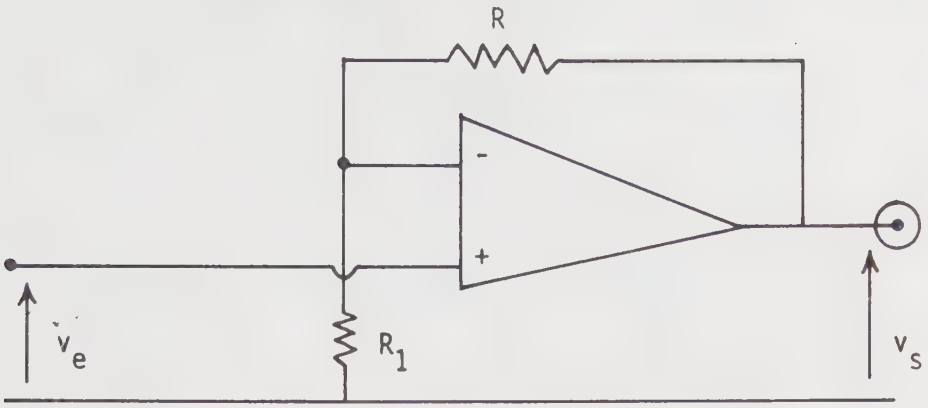
En tenant compte des remarques ci-dessus on a :

$$\left.\begin{aligned} i_2 &= \frac{v_{e1}}{R_1} \\ i_n &= \frac{v_{en}}{R_n} \\ i &= \frac{v_s}{R} \end{aligned}\right\} \Longrightarrow \boxed{v_s = -\sum_{k=1}^{n} v_{ek} \frac{R}{R_k}}$$

Cas particulier d'un seul générateur d'entrée:

$$\boxed{v_s = - v_{e1} \frac{R}{R_1}}$$

3.1.3. *Le montage suiveur* (*fig.3.2.*)



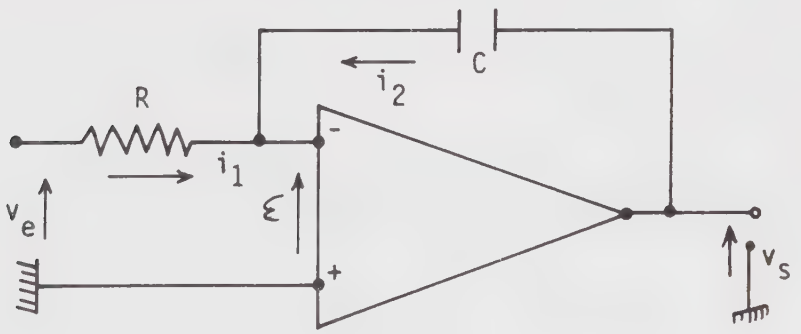
La relation entre le signal de sortie et celui d'entrée s'écrit :

$$V_s = V_e \left(1 + \frac{R}{R_1} \right)$$

Cas particulier du montage suiveur R = o

$$V_s = V_e$$

3.1.4. *Le montage intégrateur* (*fig.3.3.*)



· courant dans R : $i_1 = \frac{v_e}{R}$

· courant dans C : $i_2 = \frac{dq}{dt} = C \frac{dv_s}{dt}$

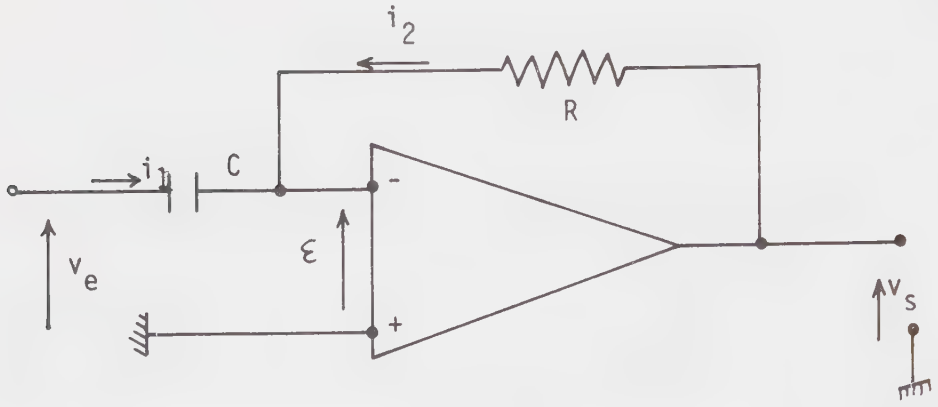
$\varepsilon = o$

Or,

$$i_1 + i_2 = o \qquad (i_e = o)$$

d'où finalement $$v_s = - \frac{1}{RC} \int_o^t ve \, dt$$

3.1.5. Le montage dérivateur (fig.3.4.)



Comme ci-dessus dans le cas du montage intégrateur :

$$i_1 + i_2 = o$$

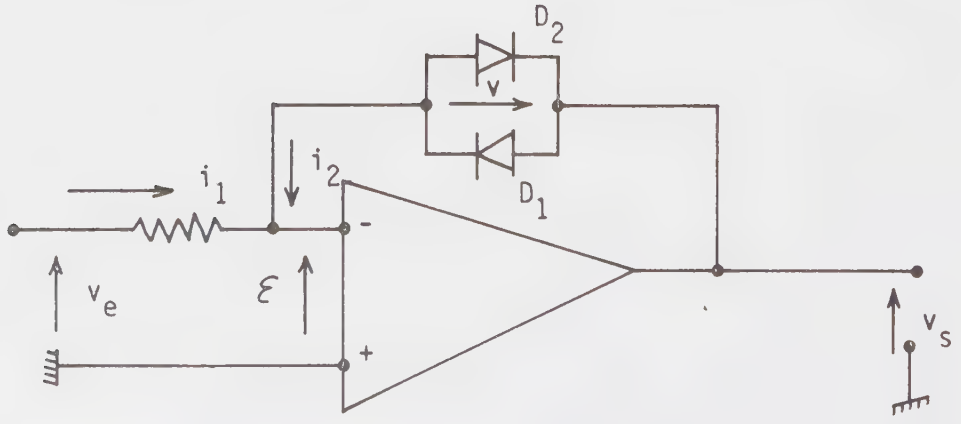
$$i_1 = C \frac{dv_e}{dt}$$

$$i_2 = \frac{v_s}{R}$$

Soit finalement en exprimant v_s en fonction de v_e

$$\boxed{v_s = - RC \frac{dv_e}{dt}}$$

3.1.6. Le montage à réponse logarithmique (fig.3.5)



Si un signal plus grand que ε, c'est-à-dire plus grand que zéro, est obtenu à la sortie v_s la diode D_1 conduit et D_2 est bloquée.

On sait que le courant (i) dans une diode et la différence de potentiel(v) à ses bornes sont liés par la relation :

$$i = I_s \left(e^{\frac{qv}{mkT}} - 1\right)$$

pour les valeurs de (v) inférieures à V_{seuil} (fig.3.6).

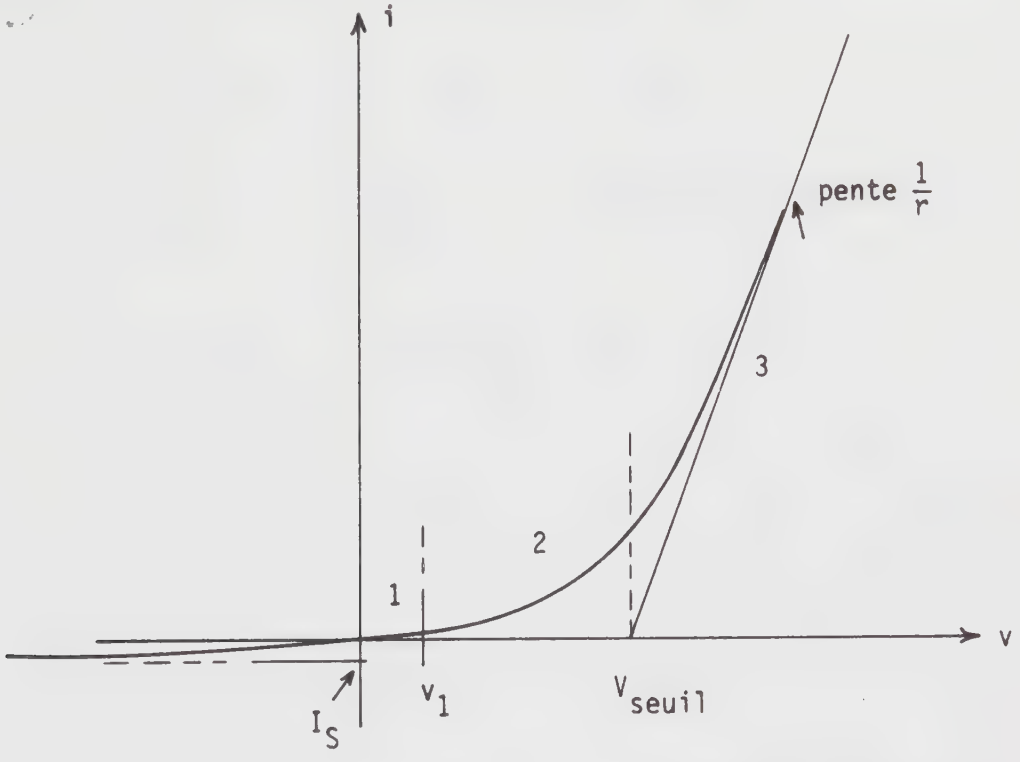


fig. 3.6 - Caractéristique courant-tension d'une diode.

avec :

I_s : courant inverse de saturation de la diode

k : constante de Boltzmann

T : température absolue (Kelvin)

q : charge de l'électron

m : constante sans dimension qui dépend du semi-conducteur constituant la diode ($1 \leqslant m \leqslant 2$)

Pour la température $T = T_o = 300°K$, nous obtenons :

$$\frac{KT}{q} \simeq 26 \text{ millivolts}$$

soit $i_2 = f(v)$ l'équation caractéristique du dipôle, nous avons (fig.3.5.) :

$$v = v_s$$

$$i_2 = - i_1 = - \frac{v_e}{R}$$

soit

$$- \frac{v_e}{R} = f(v_s)$$

Pour une diode D_1,

$$i_{d_1} = I_s \left(e^{\frac{qv_s}{mkT}} - 1 \right)$$

Pour deux diodes tête-bêche :

$$i_2 = I_s \left(e^{\frac{qv_s}{mkT}} - 1 \right) - I_s \left(e^{-\frac{qv_s}{mkT}} - 1 \right)$$

$$\boxed{i_2 = 2 I_s \operatorname{sh} \frac{qv_s}{mkT} = -\frac{v_e}{R}}$$

1°. Si $v_s > o$ et $\frac{qv_s}{mkT} \gtrsim 3$, on aura à 1% près :

$$\operatorname{sh} \frac{qv_s}{mkT} \simeq \frac{1}{2} e^{\frac{qv_s}{mkT}}$$

ou encore

$$- \frac{v_e}{R} = I_s e^{\frac{qv_s}{mkT}}$$

ou

$$\boxed{v_s = \frac{mkT}{q} \operatorname{Log} \left(- \frac{v_e}{RI_s} \right) \; ; \; v_e < o}$$

2°. Si $v_s < o$ et $- \frac{qv_s}{mkT} \gtrsim 3$, on aura encore à 1% près :

$$\operatorname{sh} \frac{qv_s}{mkT} \simeq - \frac{1}{2} e^{-\frac{qv_s}{mkT}}$$

soit

$$\frac{v_e}{R} = I_s \, e^{-\frac{qv_s}{mkT}}$$

ou finalement

$$v_s = -\frac{mkT}{q} \operatorname{Log} \frac{v_e}{RI_s} \quad ; \; v_e > o$$

3.2. Les multiplieurs

Les modules AD530 dont les caractéristiques sont données en annexe (planche 3.2.) peuvent réaliser directement les opérations suivantes :

- . multiplier ou diviser deux signaux d'entrée
- . élever au carré, ou extraire la racide carrée d'un signal d'entrée.

Le simulateur de réactions chimiques est équipé de deux multiplieurs AD530 l'un monté en multiplieur, l'autre monté en racine carrée.

Le multiplieur commandé par deux tensions d'entrée X et Y fournit à sa sortie une tension S :

$$S = \frac{XY}{10}$$

Le montage du multiplieur en extraction de racine carrée commandé par une tension d'entrée Z fournit à sa sortie S :

$$S = -\sqrt{10\,Z}$$

La racine carrée est obtenue en branchant le multiplieur en contre réaction sur un amplificateur monté en inverseur.

IV. LE SIMULATEUR DE REACTIONS CHIMIQUES*

G E N E R A L I T E S

L'utilité du simulateur de réactions chimiques nous est apparue après la réalisation de l'ensemble d'analyse des cinétiques chimiques. En effet, lors des essais de l'ensemble d'analyse, nous nous sommes heurtés à divers problèmes d'ordre pratique :

- au signal détecté par le photomultiplicateur se superposent des signaux parasites de diverses natures :

  a) 50 hertz et harmoniques dus à l'alimentation haute tension du photomultiplicateur;
  b) effets de vibrations mécaniques sur l'appareil de détection du dispositif de photolyse à éclairs qui rendent l'opération de dérivation délicate.

- la préparation des réactions d'ordre fractionnaire nécessite un travail difficile pour le chimiste.

Dans de telles conditions, il était difficile d'évaluer avec rigueur les caractéristiques de l'ensemble électronique d'analyse en utilisant les détecteurs véritables de mesure et la réalisation d'un simulateur permettait d'opérer plus rapidement et plus commodément. De plus, le simulateur peut être utilisé à des fins pédagogiques pour illustrer les caractéristiques principales de la cinétique des produits.

Nous nous sommes volontairement limités à la simulation de quelques réactions types :

. réaction du premier ordre
. réaction du deuxième ordre (A+B $\longrightarrow$ produit avec {A}= {B} ou {A}$\neq$ {B})
. réaction d'ordre $\frac{1}{2}$
. réaction d'ordre $\frac{3}{2}$

* *Le travail de réalisation de l'ensemble électronique d'analyse des cinétiques a été confié à Messieurs APPERE R et CAER F, élèves à l'I.U.T. de BREST en Génie Electrique lors de leur stage pratique de fin d'études au Laboratoire de Chimie Organique.*

Nous aurions pu simuler aisément d'autres réactions fractionnaires ou entières ainsi que des réactions composées(opposées, jumelles, successives, ...) selon le même procédé.

Dans ce chapitre nous allons étudier successivement le principe de la simulation par voie analogique des réactions ci-dessus.

4.1. La réaction du premier ordre

Nous avons vu dans le chapitre II qu'une réaction du premier ordre a pour équation : (réf. planche 2.1.)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) = - k \frac{d\{A\}}{dt}$$

$$x = a(1-e^{-kt})$$

$$\{A\} = ae^{-kt}$$

selon que l'on s'intéresse à l'équation sous sa forme différentielle ou à la cinétique d'apparition du produit de la réaction ou encore à la disparition du réactif de départ A de concentration initiale a.

Pour obtenir x il faut résoudre l'équation :

$$x = k \int_0^t (a-x)dt$$

Il suffit donc d'élaborer la fonction :

$$k\ (a-x)$$

et de l'intégrer. Ceci peut être réalisé aisément à l'aide du circuit formulé ci-contre (fig.4.1.) comprenant deux amplificateurs opérationnels montés en inverseur de gain (-1) et un amplificateur opérationnel monté en étage intégrateur de gain ($-\frac{1}{RC}$).

Nous avons affaire à un système asservi de la forme suivante (fig.4.2):

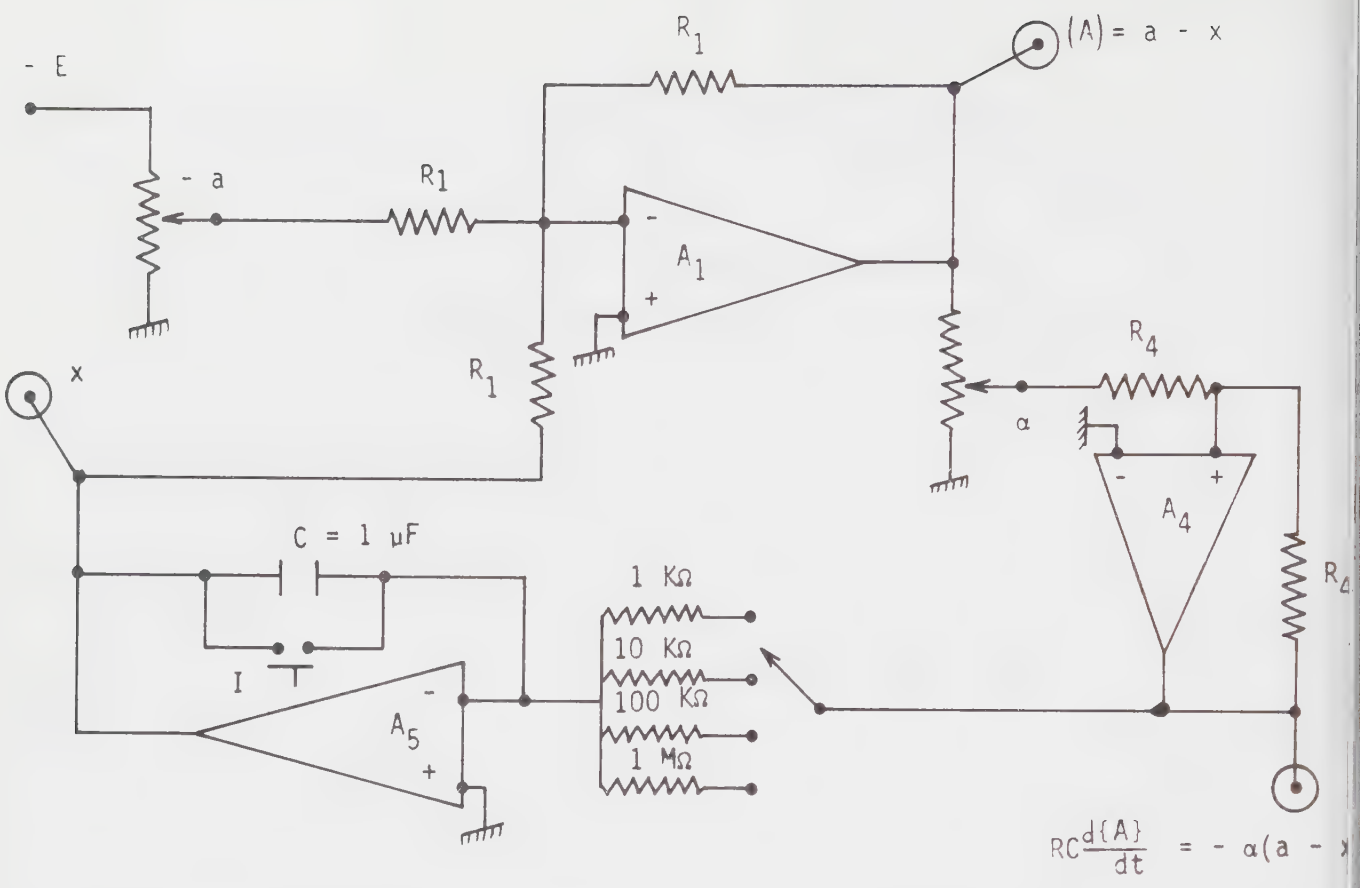


fig. 4.1 - Principe de simulation d'une réaction chimique du premier ordre.

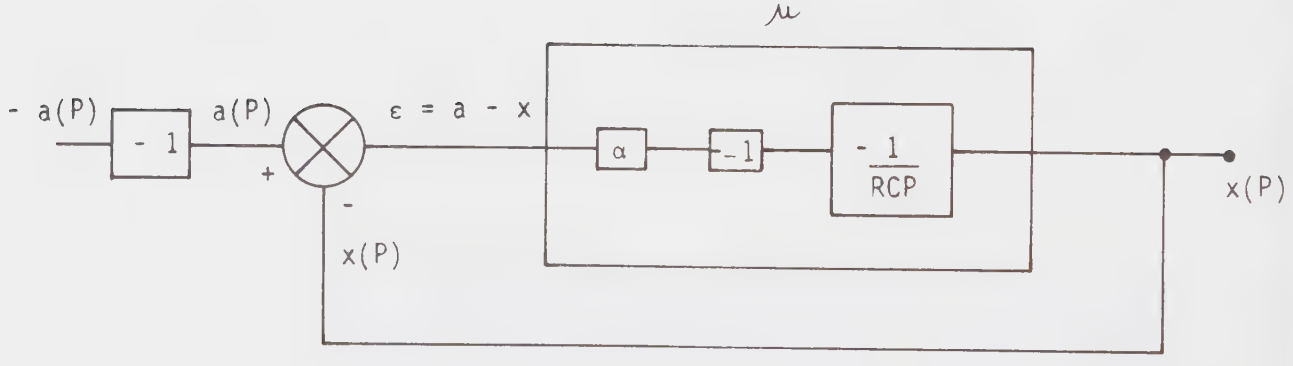


fig. 4.2 - Schéma équivalent à celui de la fig. 4.1 en notation symbolique.

Conditions initiales (fig.4.1)

$t < o$ - On maintient x à zéro en court-circuitant le condensateur de l'intégrateur et on règle a et α.

$t = o$ - On enlève le court-circuit, ce qui équivaut à l'application de l'échelon (a) à l'entrée du détecteur d'écart.

Nous avons ainsi (fig.4.2.) en introduisant les transformées de Laplace des signaux :

$$x(P) = \frac{a}{P} \cdot \frac{1}{\beta} \quad \frac{\mu\beta}{1 + \mu\beta}$$

avec

$$\beta = 1$$

$$\mu = \frac{\alpha}{RCP}$$

d'où

$$x(P) = \frac{a\alpha}{RC} \left(\frac{1}{P(P + \frac{\alpha}{RC})} \right)$$

La décomposition en éléments simples donne :

$$x(P) = a \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P + \frac{\alpha}{RC}} \right)$$

Soit finalement l'originale en t :

$$\boxed{x = a(1 - e^{-\frac{\alpha}{RC} t})}$$

En identifiant cette expression de x à celle que nous avons obtenue dans le chapitre II :

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

on voit que l'expression de la constante de vitesse k est la suivante :

$$\boxed{k = \frac{\alpha}{RC} \quad \text{seconde}^{-1}}$$

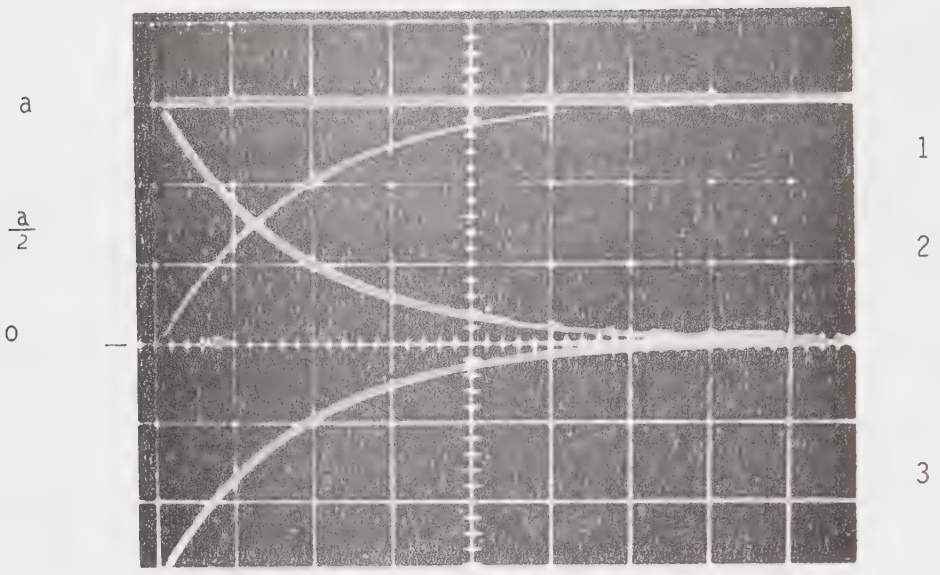


Fig. 4.3 a - Réaction du premier ordre.
$\alpha = 1$; $RC = 10^{-3}$ s ; $a = 6$ moles.l^{-1} (1 V = 1 mole.l^{-1}).
Déviation horizontale 0,5 ms/div. ; Déviation verticale 2 V/div
1) $x = f(t)$; 2) $A = f(t)$; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.

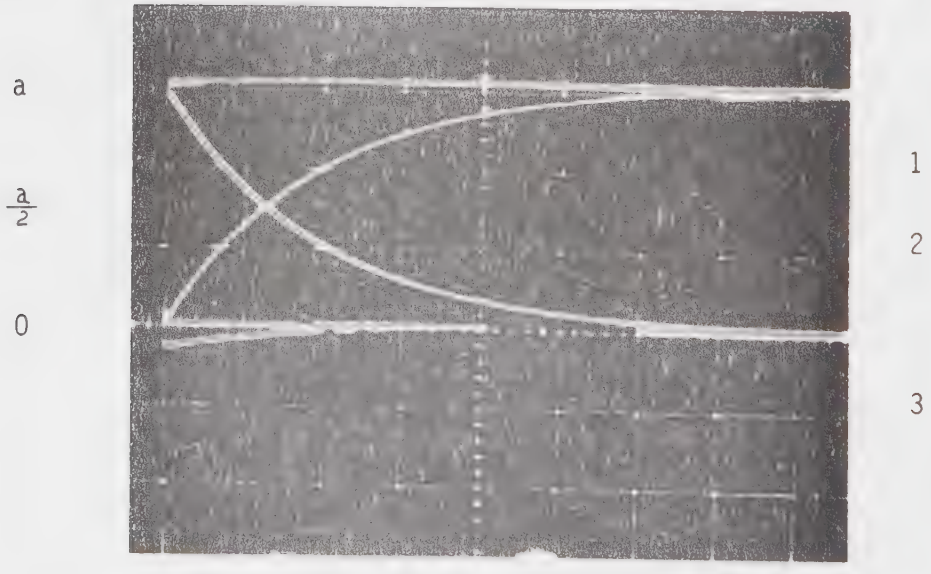


Fig. 4.3 b - Réaction du premier ordre.
$\alpha = 0,1$; $RC = 1$ s ; $a = 6$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 5 s/div. ; Déviation verticale 2 V/div.
1) $x = f(t)$; 2) $A = f(t)$; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.

Réglages préliminaires

x étant maintenu à zéro, (condensateur de l'intégrateur court-circuité) on règle a concentration initiale du réactif à la valeur désirée en lisant la concentration {A} = a-x à la sortie de A_1 (fig.4.1.). Les valeurs de a sont variables de 0 à 11,4 moles.l^{-1} (1 volt = 1 mole.l^{-1}).

On règle k en choisissant d'abord la valeur du produit RC de l'intégrateur :

$RC = 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1$ seconde;

puis on règle α qui est variable de 0 à 1 de façon continue en mesurant la différence de potentiel entre le curseur du potentiomètre et la masse. En pratique, on choisit $\alpha \geqslant 0,1$. On obtient ainsi pour k une variation contenue dans la gamme :

$$0,1 \leqslant k \leqslant 10^3 \text{ seconde}^{-1}$$

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

La valeur du temps de demi-réaction étant donnée par la relation:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Log } 2}{k}$$

nous pouvons ainsi simuler des réactions du premier ordre dont la durée demi-amplitude varie dans la gamme :

$$700\ \mu s \leqslant t_{1/2} \leqslant 7 \text{ secondes}$$

Il est facile de prévoir une gamme plus étendue des durées demi-amplitude en utilisant un choix de condensateurs dans l'intégrateur.

Résultats obtenus : (fig.4.3.a et 4.3.b)

En suivant le montage représenté (fig.4.1.), on voit qu'il est possible d'enregistrer (fig.4.3.a et fig. 4.3.b) :

- l'apparition du produit de la réaction à la sortie du montage intégrateur A_5;
- la disparition du réactif A à la sortie de l'amplificateur A_1.

. une tension proportionnelle à la vitesse de disparition du produit de départ A à la sortie de l'amplificateur A_4 ou ce qui revient au même à l'entrée du montage intégrateur A_5. En effet, nous avons à l'entrée du montage intégrateur une tension de la forme :

$$-\alpha(a-x) = -\alpha\{A\}$$

d'où

$$x = \frac{\alpha}{RC}\int_0^t \{A\}dt$$

et en différentiant

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d\{A\}}{dt} = \frac{\alpha}{RC}\{A\}$$

Soit finalement :

$$\boxed{-\alpha\{A\} = RC\,\frac{d\{A\}}{dt}}$$

à l'entrée de l'intégrateur.

Sur les enregistrements fig. 4.3.a et fig. 4.3.b. correspondant respectivement aux enregistrements d'une réaction rapide (fig.4.3.a) et d'une réaction lente (fig.4.3.b.), la durée de demi-réaction correspond à l'abcisse du point de contact de $\{A\}$ et x :

$$\{A\} = \frac{a}{2} \Longrightarrow x = \frac{a}{2}$$

La mesure de $t_{1/2}$ donne :

$t_{1/2} \simeq 700$ µs (fig. 4.3.a.) et $t_{1/2} \simeq 7$ secondes (fig.4.3.b)

En effet, $RC = 10^{-3}$ seconde et $\alpha = 1$ entraînent fig.4.3.a :

$$\boxed{k = \frac{1}{RC} = 10^3 \text{ seconde}^{-1}}$$

et

$$t_{1/2} = \frac{\text{Log } 2}{k} = 700 \text{ µs}$$

Les valeurs mesurées et calculées de $t_{1/2}$ sont très peu différentes. L'amplitude de la tension proportionnelle à la vitesse de réaction :

$$RC \frac{d\{A\}}{dt} = - \alpha\{A\}$$

a donc pour amplitude au temps t = o :

$(-a) = -$ 6 volts (fig.4.3.a.)

$(-\frac{a}{10}) = -$ 0,6 volt (fig.4.3.b.)

4.2. Réaction du deuxième ordre

On distingue deux types de réaction du deuxième ordre :

$A + A \xrightarrow{k}$ produit

$A + B \xrightarrow{k}$ produit; $\{A\} = \{B\}$ ou $\{A\} \neq \{B\}$

Ces deux réactions sont identiques si $\{A\} = \{B\}$

4.2.1. *Réaction du deuxième ordre de la forme A + A ⟶ produit*

Une équation du deuxième ordre de ce type obéit à l'équation différentielle de la forme (réf. planche 2.1.)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

Pour obtenir x on effectue l'opération :

$$x = \int_o^t k(a-x)^2 dt$$

On élabore $(a-x = \{A\})$ à la sortie de l'amplificateur (fig.4.4.). La tension de sortie de A_1 commande les deux entrées du multiplieur dont la tension de sortie devient :

$$\frac{(a-x)^2}{10} = \frac{\{A\}^2}{10}$$

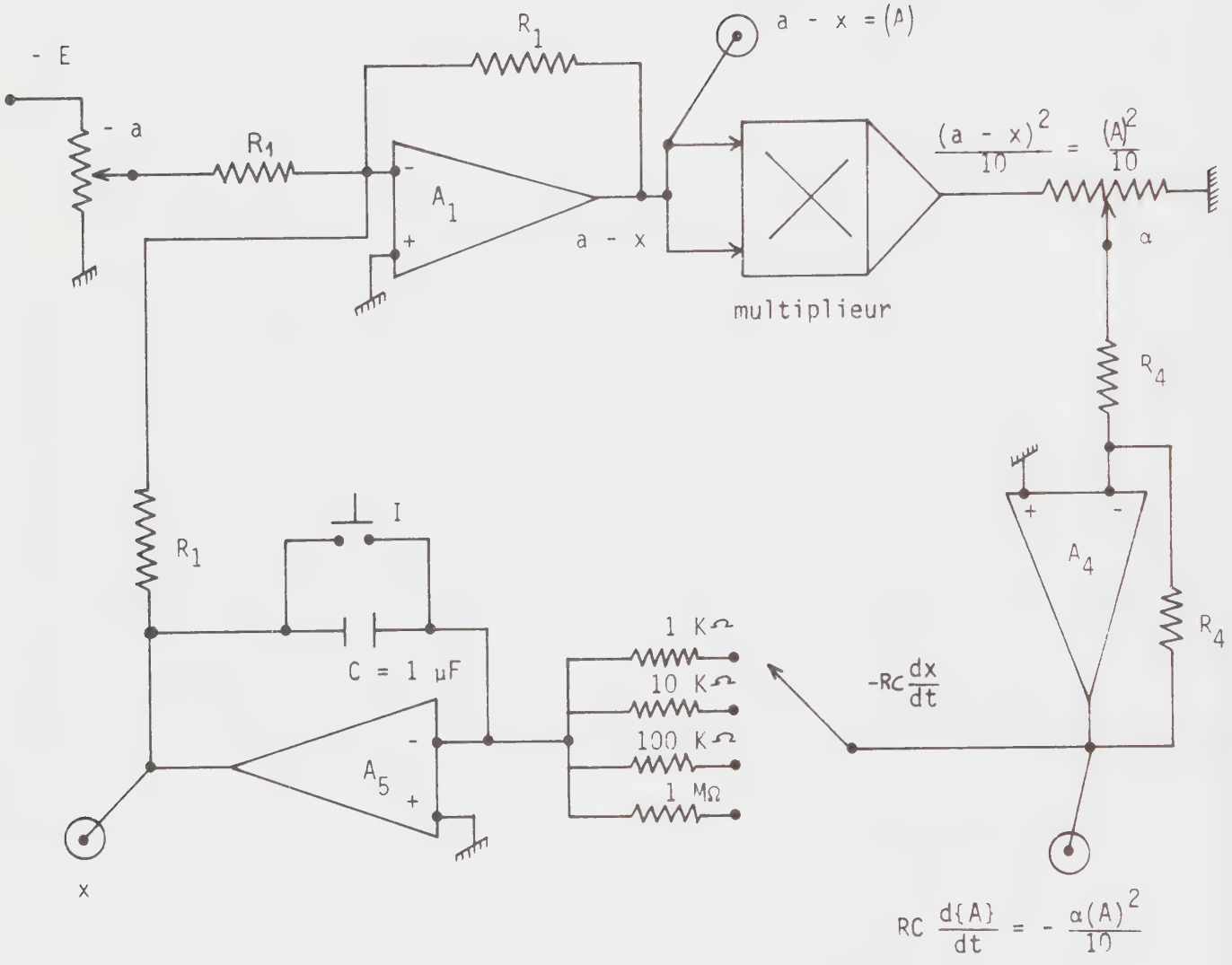


fig. 4.4 - Principe de simulation d'une réaction du deuxième ordre

A + A ⟶ produit.

Après avoir multiplié cette tension par α , on obtient à la sortie de l'amplificateur A_4 la tension :

$$-\frac{\alpha(a-x)^2}{10} = -\frac{\alpha\{A\}^2}{10} = RC\,\frac{d\{A\}}{dt}$$

qui correspond au signal d'entrée de l'intégrateur A_5 dont la sortie est

$$\boxed{x = \frac{\alpha}{10\ RC}\int_o^t (a-x)^2 dt}$$

qui est la solution cherchée avec :

$$\boxed{k = \frac{\alpha}{10\ RC}\ \text{mole}^{-1}.\text{litre}.\text{seconde}^{-1}}$$

Le principe reste le même que pour une réaction du premier ordre; on utilise les mêmes amplificateurs opérationnels A_1,A_4,A_5; les réglages de départ se font de la même façon. Toutefois, l'utilisation du multiplieur dans le circuit introduit le nouveau facteur 1/10 dans l'expression de k.

Dès que le court-circuit permettant de maintenir x = o pour t = o, est enlevé, le système évolue jusqu'à ce que l'écart (a-x) s'annule; on peut donc enregistrer (fig.4.5.a -cinétique lente) et (fig.4.5.b - cinétique rapide) :

- la cinétique d'apparition du produit de la réaction à la sortie de l'intégrateur A_5;
- la cinétique de disparition du réactif A de départ à la sortie de A_1;
- une tension proportionnelle à la vitesse de la réaction

$$RC\,\frac{d\{A\}}{dt} = -\frac{\alpha\{A\}^2}{10}$$

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est donné par la relation :

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{10\ RC}{\alpha a}$$

Ainsi $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale a du réactif A de départ. En faisant varier a de 1 à 10 moles.1^{-1} on peut obtenir avec le seul condensateur de 1 µF de l'intégrateur des durées $t_{1/2}$ variables de manière continue de :

$$10^{-3} \text{ à } \frac{10}{\alpha} \text{ secondes ; } (\alpha \geqslant 0,1)$$

L'abscisse de $t_{1/2}$ est celle du point d'intersection des courbes A(t) et x(t) (fig.4.5.a et 4.5.b).

Les mesures de $t_{1/2}$ correspondent approximativement à celles calculées; en effet :

1) Fig.4.5.a.

RC = 1 seconde, a = 6 moles.1^{-1} (1 mole.1^{-1} = 1 volt) et

α = 0,1 entraînent :

$$\underline{k = 10^{-2} \text{ seconde}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ litre}}$$

et

$$t_{1/2} = 16,6 \text{ secondes}$$

2) Fig.4.5.b.

RC = 10^{-3} seconde, a = 6 moles.1^{-1}, α = 1,

nous obtenons :

$$\underline{k = 10^{2} \text{ seconde}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ litre}}$$

et

$$t_{1/2} = 1,66 \text{ ms}$$

L'amplitude mesurée de la vitesse de réaction donnée par la relation :

$$-\frac{\{A\}^2}{10} = RC \frac{d\{A\}}{dt}$$

a donc pour valeur au temps t = o :

(-0,36) volt (fig.4.5.a.)

(-3,6) volts (fig.4.5.b.)

Ce qui donne pour la vitesse réelle de la réaction en temps t = o :

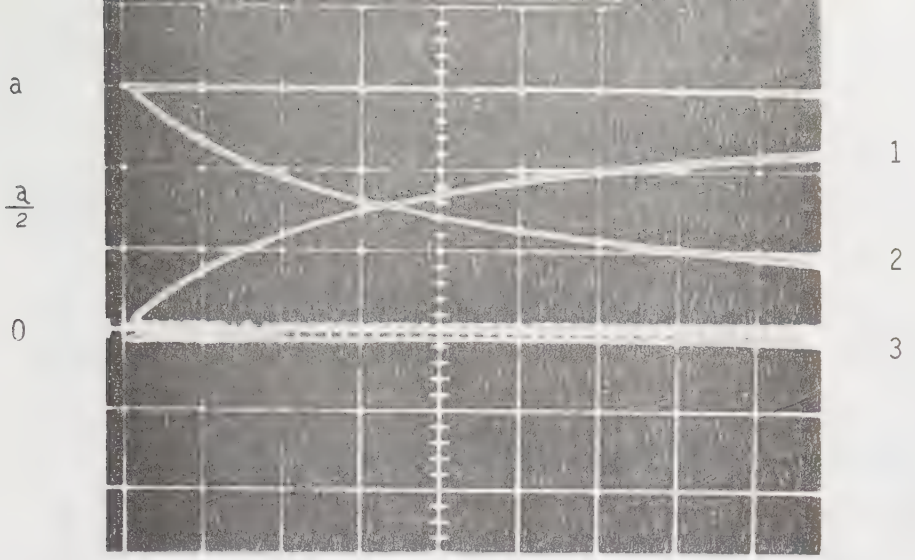


Fig. 4.5 a - Réaction du deuxième ordre.
$\alpha = 0{,}1$; $RC = 1$ s ; $a = 6$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale : 5 s/div. ; Déviation verticale 2 V/div
1) x(t) ; 2) A(t) ; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.

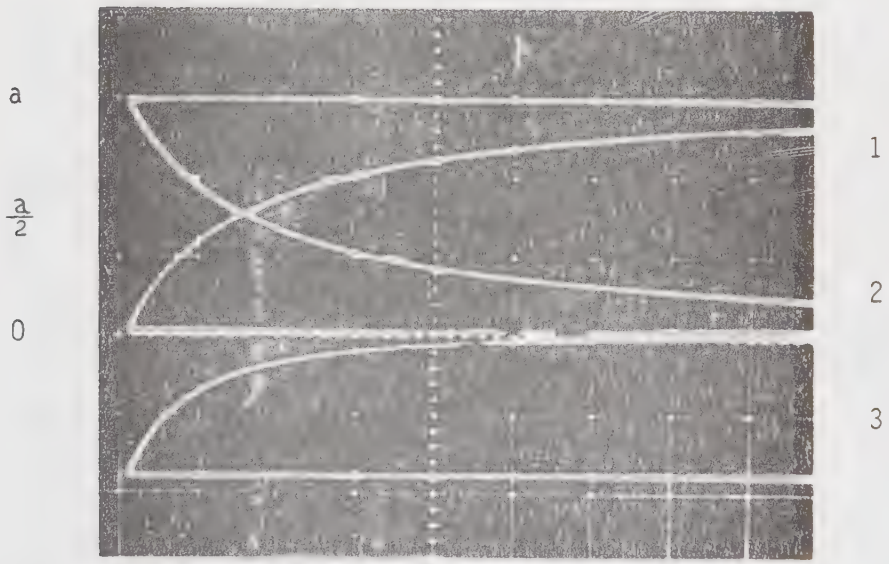
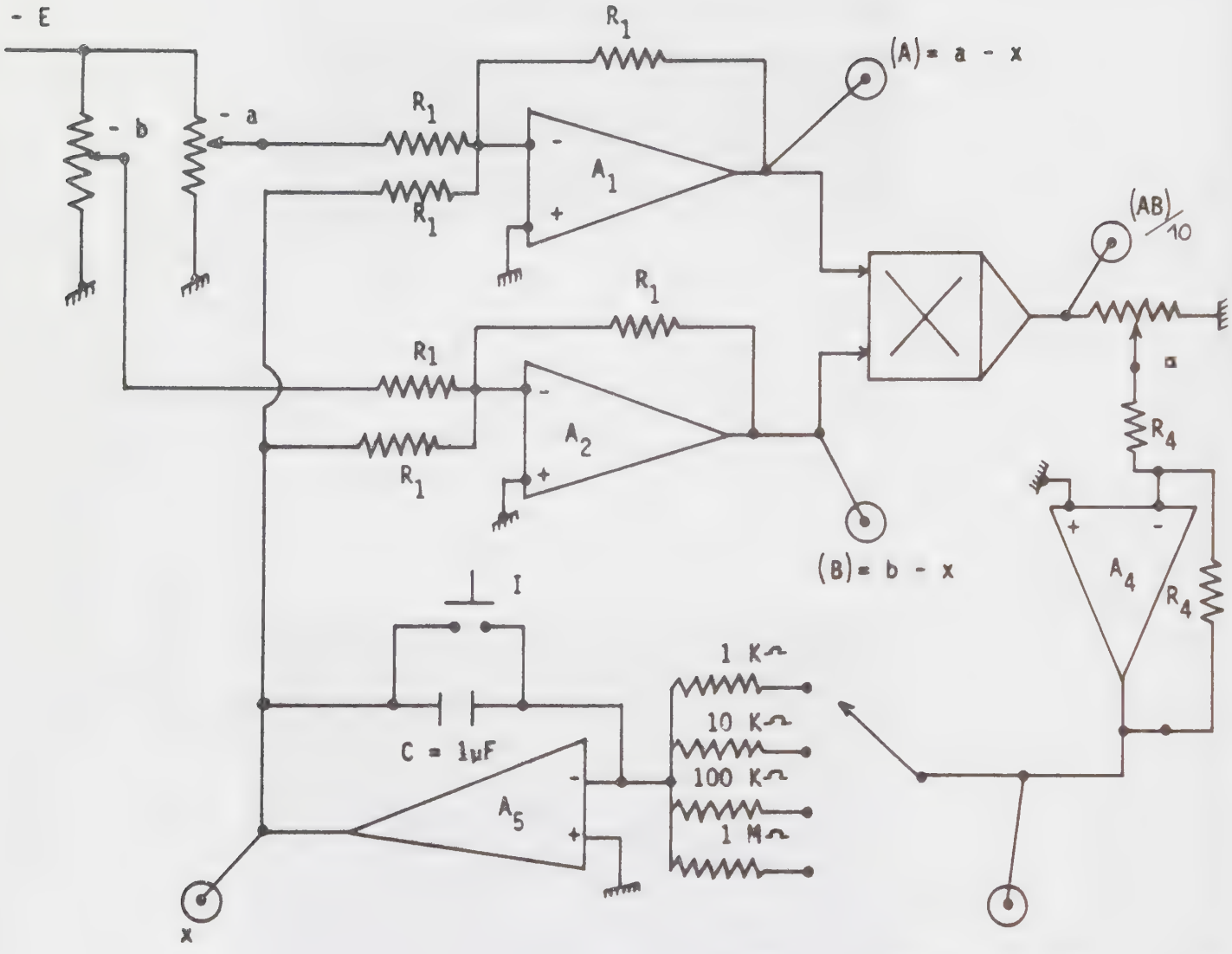


Fig. 4.5 b - Réaction du deuxième ordre.
$\alpha = 1$; $RC = 10^{-3}$ s ; $a = 6$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 1 ms/div. ; Déviation verticale 2 V/div.
1) x(t) ; 2) A(t) ; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.



$$-\frac{\alpha AB}{10} = RC\frac{d(A)}{dt} = RC\frac{d(B)}{dt} = -RC\frac{dx}{dt}$$

fig. 4.6 - Principe de simulation d'une réaction du deuxième ordre de la forme A + B ⟶ produit.

$$\left(\frac{d\{A\}}{dt}\right)_{(t=o)} = -\frac{0,36}{RC} = -\,0,36 \text{ mole litre}^{-1}\text{seconde}^{-1} \quad \text{(fig.4.5.a.)}$$

et

$$\left(\frac{d\{A\}}{dt}\right)_{(t=o)} = -\,3,6.10^{3} \text{ mole litre}^{-1} \text{ seconde}^{-1} \quad \text{(fig.4.5.b.)}$$

4.2.2. *Réaction du deuxième ordre de la forme A + B ⟶ produit*

Dans le cas particulier a=b, on obtient la même solution que ci-dessus. Nous allons étudier ici le cas général a ≠ b.

. a concentration initiale du réactif A

. b concentration initiale du réactif B

L'équation différentielle correspondant à ce type de réaction est :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \text{(réf. planche 2.1)}$$

Il suffit encore de résoudre l'équation :

$$x = k \int_{o}^{t} (a-x)(b-x)dt$$

On élabore cette fois-ci (fig.4.6) :

$\{A\} = a-x$ à la sortie de l'amplificateur A_1

$\{B\} = b-x$ à la sortie de l'amplificateur A_2

Les deux tensions :

$$\{A\} = a-x \text{ et } \{B\} = b-x$$

commandent le multiplieur qui fournit à sa sortie la tension :

$$\frac{\{A\}\{B\}}{10} = \frac{(a-x)(b-x)}{10}$$

Après une multiplication par α cette tension commande l'amplificateur A_4 dont la sortie représente :

$$-\frac{\alpha(a-x)(b-x)}{10} = -\frac{\alpha\{A\}\{B\}}{10} = RC\,\frac{d\{A\}}{dt} = RC\,\frac{d\{B\}}{dt}$$

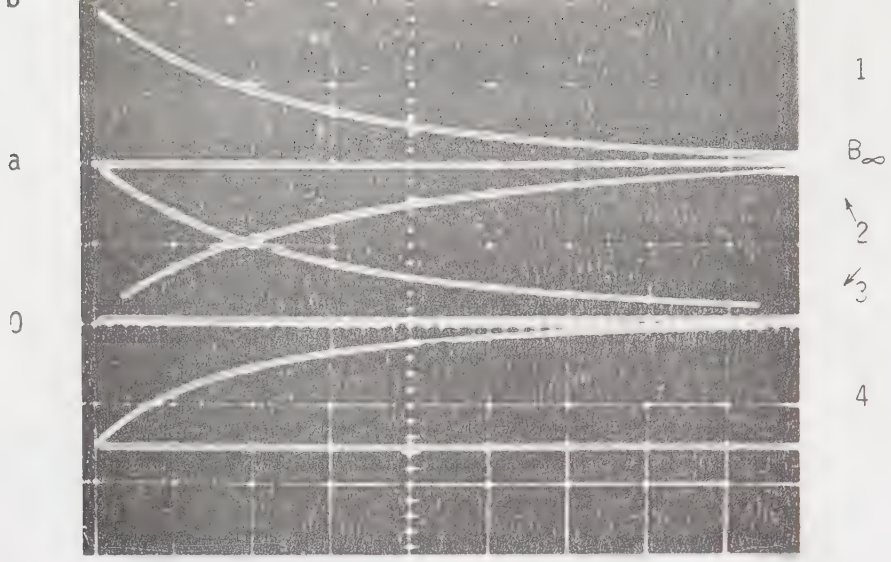


Fig. 4.7 a - Réaction du deuxième ordre.
α = 1 ; RC = 10^{-3} s ; a = 4 moles.l^{-1} ; b = 8 moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 0,5 ms/div. ; Déviation verticale 2 V/div.
1) B(t) ; 2) x(t) ; 3) A(t) ; 4) RC $\frac{d\{A\}}{dt}$ = RC $\frac{d\{B\}}{dt}$.

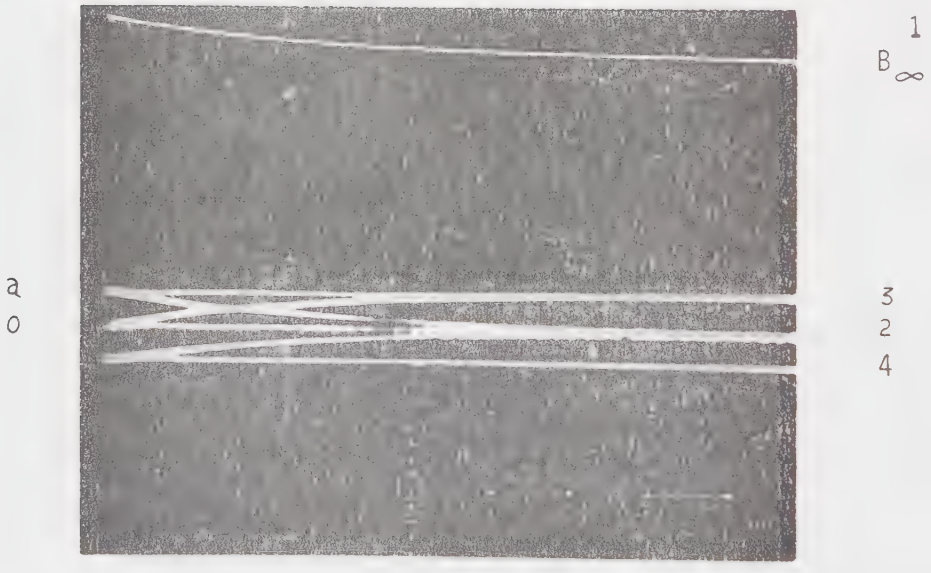


Fig. 4.7 b - Réaction du deuxième ordre.
α = 1 ; RC = 10^{-3} s ; a = 1 mole.l^{-1} ; b = 8 moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 0,5 ms/div. ; Déviation verticale 2 V/div.
1) B(t) ; 2) A(t) ; 3) x(t) ; 4) RC $\frac{d\{A\}}{dt}$.

Cette nouvelle tension commande l'entrée de l'intégrateur dont la sortie **x** est de la forme :

$$x = \frac{\alpha}{10\ RC} \int_o^t \{A\}\{B\}\ dt = \frac{\alpha}{10\ RC} \int_o^t (a-x)(b-x)\ dt$$

qui est la solution cherchée avec :

$$\frac{\alpha}{10\ RC} = k \quad \text{comme ci-dessus}$$

k s'exprime encore en $mole^{-1}$ $1.seconde^{-1}$.

Les enregistrements (fig.4.7.a. et 4.7.b.) représentent les variations de :

$$x,\ \{A\},\{B\},\ RC\ \frac{d\{A\}}{dt} = RC\ \frac{d\{B\}}{dt}$$

dans les conditions suivantes :

1) Fig.4.7.a.

$a = 4\ moles.1^{-1}$, $b = 8\ moles.1^{-1}$, $\alpha = 1$, $RC = 10^{-3}s$

donc

$k = 10^2\ mole^{-1}.1.seconde^{-1}$

On peut voir que :

. $\{B\}$ varie de $8\ moles.1^{-1}$ à $4\ moles.1^{-1}$

. $\{A\}$ varie de $4\ moles.1^{-1}$ à 0

. x varie de 0 à $4\ moles.1^{-1}$

. $RC\ \frac{d\{A\}}{dt} = RC\ \frac{d\{B\}}{dt} = -\frac{\{A\}\{B\}}{10} = -3{,}2$ volts pour $t = o$

Ce qui entraîne pour la vitesse réelle de la réaction :

$$\frac{d\{A\}}{dt}_{(t=o)} = -\frac{\alpha\ ab}{10\ RC} = \frac{d\{B\}}{dt}_{(t=o)} = -3{,}2.10^3\ moles^{-1}.1.seconde^{-1}$$

2) Fig.4.7.b.

$a = 1$ mole.1^{-1}, $b = 8$ moles.1^{-1}; $\alpha = 1$, $RC = 10^{-3}$s

donc :

$k = 10^{2}$ mole^{-1}.1.seconde^{-1} comme ci-dessus.

On peut voir que :

. {A} varie de 1 mole.1^{-1} à 0

. {B} varie de 8 moles.1^{-1} à 7 moles.1^{-1}

. x varie de 0 à 1 mole.1^{-1}

. $RC \frac{d\{A\}}{dt} = RC \frac{d\{B\}}{dt} = -0,8$ volt pour $t = o$

ce qui entraîne une vitesse réelle de la réaction :

$$\frac{d\{A\}}{dt} = -0,8.10^{3} \text{ moles}^{-1}.1.\text{ seconde}^{-1}$$

Temps de demi-réaction

Nous savons que le temps de demi-réaction a pour expression :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(b-a)} \text{Log} \frac{2b-a}{b}$$

et que l'abscisse $t_{1/2}$ est encore l'intersection des courbes x(t) et A(t).

Dans les conditions ci-dessus, on obtient :

a) Fig. 4.7.a.

$$t_{1/2} = \frac{1}{4.10^{2}} \text{Log } 1,5 = 1 \text{ ms}$$

b) Fig.4.7.b.

$$t_{1/2} = \frac{1}{7.10^{2}} \text{Log } 1,87 = 890 \text{ µs}$$

Sur la figure 4.7.b. on peut remarquer la faible variation de {B} (de 8 à 7 volts) c'est-à-dire que la concentration de B en fin de réaction est :

$\{B\}_{\infty} = b-a = 7$ moles.1^{-1}

En choisissant $a \ll b$, la valeur $\{B\}_\infty$ serait donc très peu différente de b, c'est-à-dire pratiquement constante. Ceci constitue une introduction sur la dégénérescence de l'ordre d'une réaction. Nous verrons dans le chapitre 4.6 que si cette condition est satisfaite, la réaction se comporte comme celles du premier ordre.

4.3. Réaction fractionnaire d'ordre 1/2

L'équation à résoudre est :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$$

soit

$$x = k \int_o^t (a-x)^{1/2}\, dt$$

équation qu'il faut simuler

On élabore :

$$\{A\} = a-x$$

Comme ci-dessus (amplificateur A_1) puis cette tension est envoyée à l'entrée du multiplieur monté en extracteur de racine carrée (fig.4.8). La tension de sortie a pour expression : $-\sqrt{10\{A\}}$ et commande l'amplificateur A_3 monté en inverseur de gain $\frac{-1}{\sqrt{10}}$; donc à la sortie de A_3 nous obtenons $\sqrt{A} = (a-x)^{1/2}$; cette tension est ensuite multipliée par α puis par -1 dans l'amplificateur A_4; donc à l'entrée de l'intégrateur, nous avons :

$$-\alpha(a-x)^{1/2} = RC\,\frac{d\{A\}}{dt} = -\,RC\,\frac{dx}{dt}$$

et

$$x = \frac{\alpha}{RC} \int_o^t (a-x)^{1/2} dt$$

soit une constante de vitesse k :

$$k = \frac{\alpha}{RC}$$

Les figures 4.9.a. et 4.9.b. représentent les enregistrements obtenus pour :

$$x, \{A\},\ RC\ \frac{d\{A\}}{dt} = -\ RC\ \frac{dx}{dt}\ ,$$ dans les conditions suivantes :

a) Fig.4.9.a.

$$\alpha = 1,\ RC = 10^{-3}\ s.,\ a = 8\ moles.l^{-1}$$

donc

$$k = \frac{\alpha}{RC} = 10^{3}\ seconde^{-1} mole^{1/2}\ .l^{-1/2}$$

$\{A\}$ varie de 8 moles.l^{-1} à 0 en 5 millisecondes
x varie de 0 à 8 moles.l^{-1} en 5 millisecondes

$$RC\ \frac{d\{A\}}{dt} = -\ \alpha\{A\}^{1/2}$$ entraîne pour t = o :

$$RC\ \left(\frac{d\{A\}}{dt}\right)_{(t=o)} = -\alpha a^{1/2} = -\ 2,8\ volts$$

b) Fig.4.9.b

$$\alpha = \frac{1}{4}\ ,\ RC = 1\ sec.,\ a = 8\ moles.1.^{-1}$$

soit

$$k = \frac{\alpha}{RC} = 0,25\ seconde^{-1} mole^{1/2}.l^{-1/2}$$

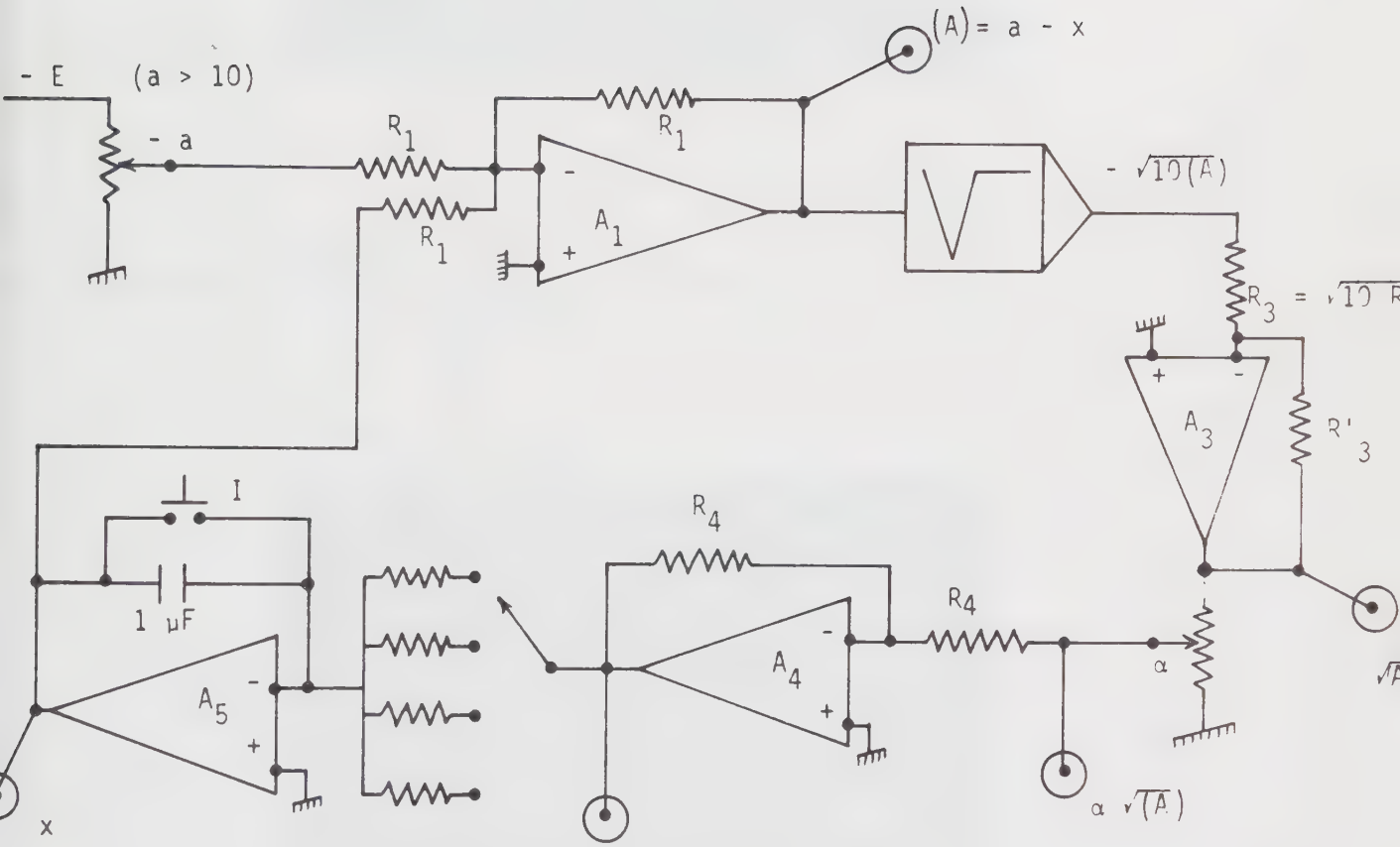
Les variations de $\{A\}$ et x restent les mêmes que ci-dessus par contre,

$$RC\ \left(\frac{d\{A\}}{dt}\right)_{(t=o)} = -\alpha a^{1/2} = -\frac{\sqrt{2}}{2} = -\ 0,7\ volt$$

Durée de la réaction (t_f) et durée demi-amplitude $t_{1/2}$

Nous avons vu dans le chapitre II qu'une réaction élémentaire d'ordre n obéit à l'équation générale :

$$kt = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{\{A\}^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$$ (réf.2.4.3.)



$$- RC \frac{dx}{dt} = RC \frac{d\{A\}}{dt} = - \alpha\sqrt{A}$$

fig. 4.8 - Principe de simulation d'une réaction fractionnaire $n = \frac{1}{2}$

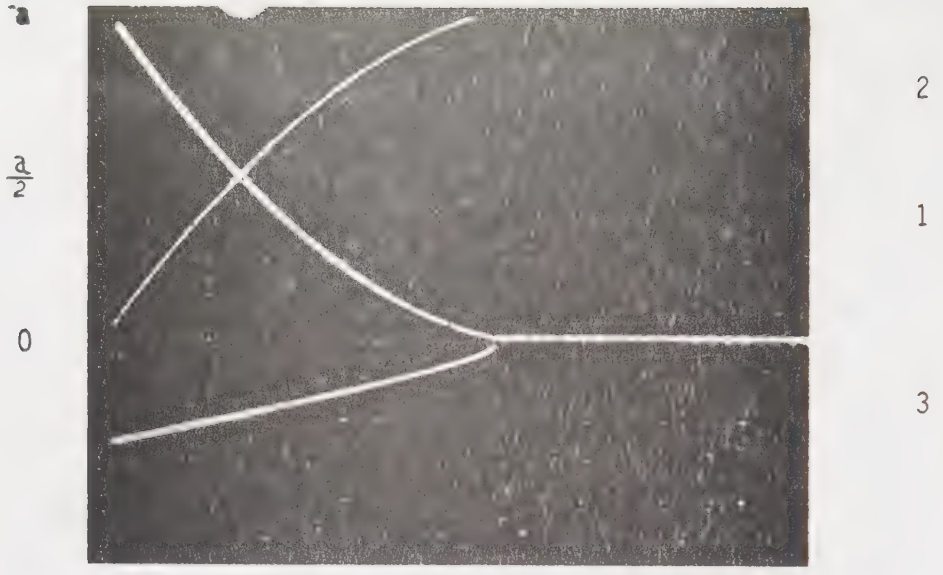


Fig. 4.9 a - Réaction d'ordre $\frac{1}{2}$

$\alpha = 1$; $RC = 10^{-3}$ s ; $a = 8$ moles.l^{-1}.

Déviation horizontale 10^{-3} s/div. ; Déviation verticale 2 V/div

1) A(t) ; 2) x(t) ; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.

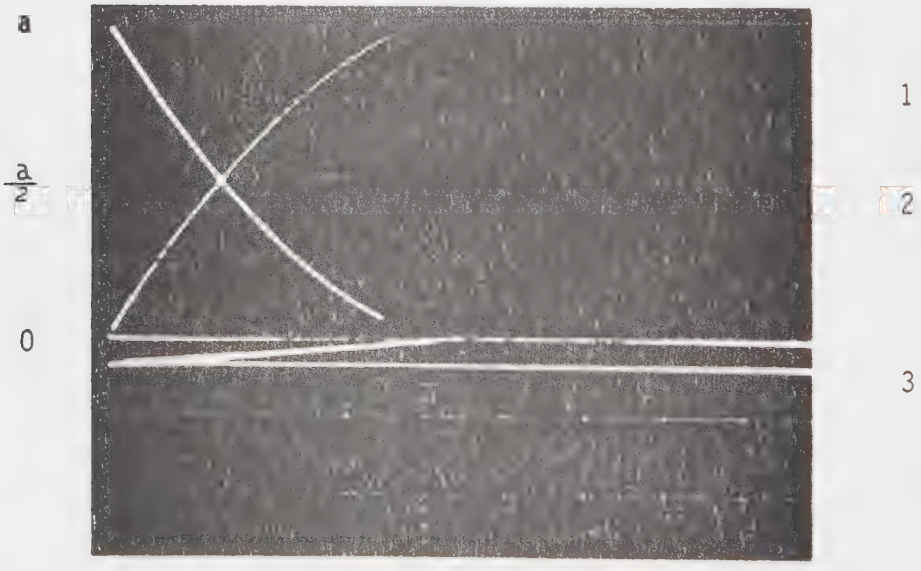


Fig. 4.9 b - Réaction d'ordre $\frac{1}{2}$.

$\alpha = \frac{1}{4}$; $RC = 1$ s ; $a = 8$ moles.l^{-1}.

Déviation horizontale 5 s/div. ; Déviation verticale 2 V/div.

1) A(t) ; 2) x(t) ; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.

soit en faisant $n = 1/2$

$$kt = 2\left[a^{1/2} - \{A\}^{1/2}\right]$$

ou encore

$$\{A\} = a\left[1 - \frac{kt}{2\sqrt{a}}\right]^2$$

L'expression de {A} montre que la réaction est terminée, c'est-à-dire que le réactif a complètement disparu pour :

$$kt_f = 2\sqrt{a}$$

Soit une durée de réaction :

$$\boxed{t_f = \frac{2\sqrt{a}}{k}}$$

ce qui donne dans le cas de la réaction simulée (fig.4.9.a.) :

t_f = 5,6 millisecondes,

au lieu de 5 millisecondes mesurées.

Pour la réaction (fig.4.9.b.) nous avons :

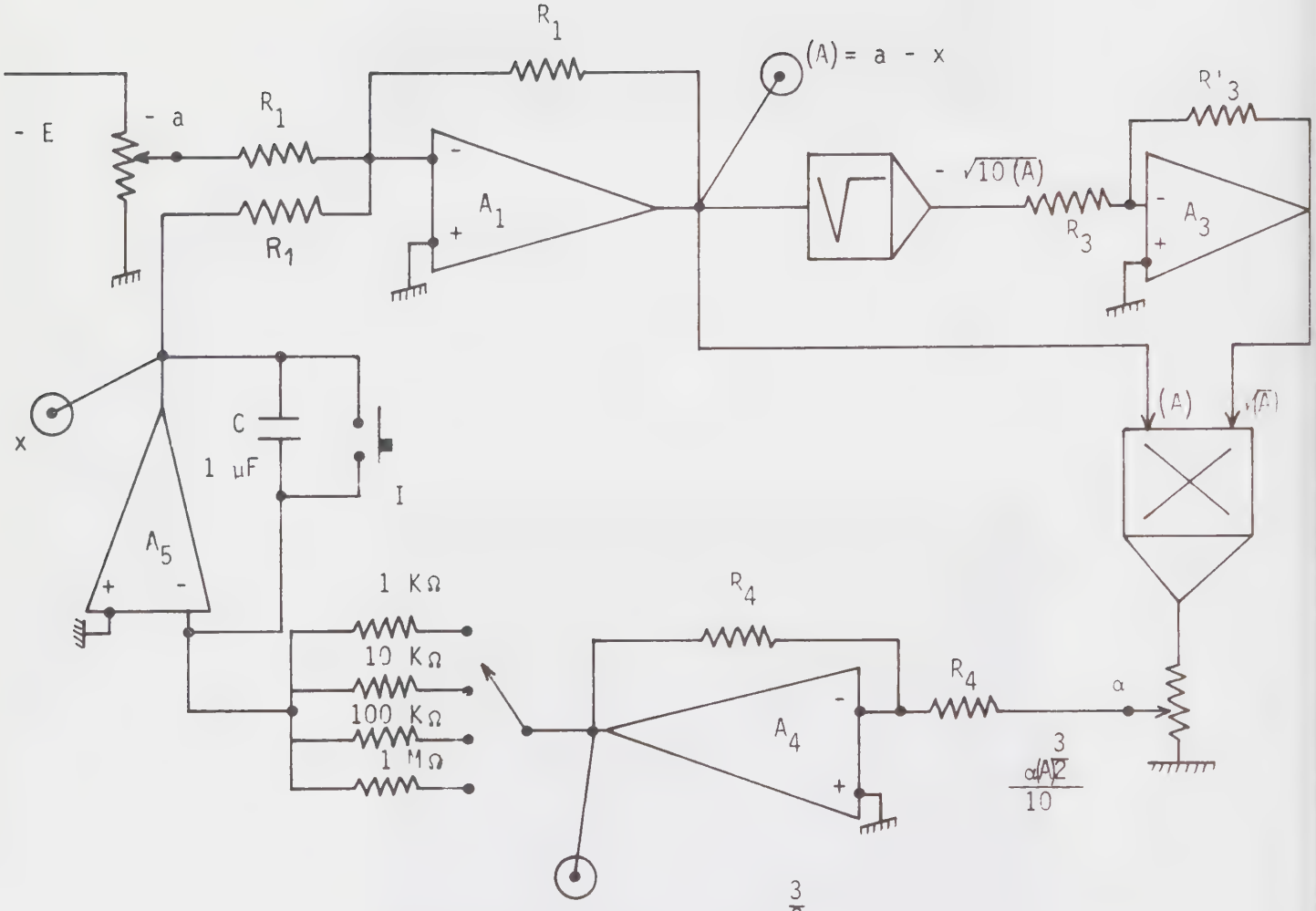
t_f = 23 secondes au lieu de 21 secondes mesurées.

Cet écart que l'on retrouve dans les deux cas est dû au montage du multiplieur en extracteur de racine carrée. Nous avons constaté que la réponse est erronée pour les tensions faibles.

L'expression de $t_{1/2}$ déduite de celle de {A} en fonction temps est :

$$t_{1/2} = \frac{2-\sqrt{2}}{k}\, a^{1/2} = \frac{0,586\sqrt{a}}{k}$$

Ce qui donne, en remarquant que $t_{1/2}$ mesuré est toujours l'abscisse de l'intersection des courbes x(t) et A(t) quel que soit le type de réaction :



$$RC\,\frac{d(A)}{dt} = -\,RC\,\frac{dx}{dt} = -\,\frac{\alpha(A)^{\frac{3}{2}}}{10}$$

fig. 4.10 - Principe de simulation d'une réaction d'ordre $\frac{3}{2}$.

$t_{1/2}$ = 1,6 ms (calculé)

$t_{1/2}$ = 1,6 ms (mesuré) (fig.4.9.a.)

$t_{1/2}$ = 6,5 ms (calculé)

$t_{1/2}$ = 7 ms (mesuré) (fig.4.9.b.)

Ainsi, bien que les valeurs mesurées et calculées de (t_f) s'écartent d'environ 10%, on peut néanmoins conclure que la réaction est bien d'ordre $1/2$. Les valeurs de $t_{1/2}$ correspondent voire celles de $t_{1/4}$, $t_{1/8}$ et $t_{1/16}$; c'est-à-dire que sur plus de $\frac{15}{16}$ de la cinétique simulée, la réaction (fig.4.9.a.) est rigoureusement d'ordre $1/2$.

Une des caractéristiques de la réaction d'ordre $1/2$ est que le rapport entre la durée de la réaction (t_f) et celle de $t_{1/2}$ est constant :

$$\frac{t_f}{t_{1/2}} = \frac{2}{2-\sqrt{2}} = 3,45$$

4.4. La réaction fractionnaire d'ordre 3/2

L'équation à résoudre est :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2} \quad \text{(réf. planche 2.1.)}$$

soit

$$x = k\int_0^t (a-x)^{3/2} dt$$

l'équation à simuler.

On élabore à la sortie de A_1 :

$\{A\} = a-x$ (fig.4.10)

qui commande une des entrées du multiplieur ; la deuxième entrée du multiplieur est $\sqrt{\{A\}}$ obtenue comme ci-dessus (réf. réaction ordre $1/2$) à la sortie de A_3.

La sortie du multiplieur de la forme :

$$\frac{(a-x)^{3/2}}{10}$$

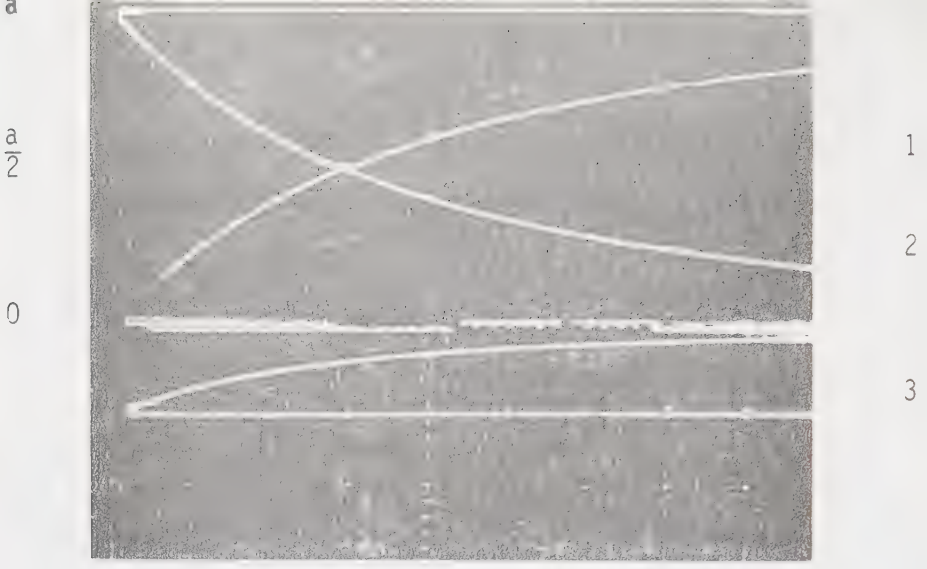


fig. 4.11 a - Réaction d'ordre $\frac{3}{2}$.
$\alpha = 1$; $RC = 10^{-3}$ s ; $a = 8$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 1 ms/div. ; Déviation verticale 2 V/div.
1) A(t) ; 2) x(t) ; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.

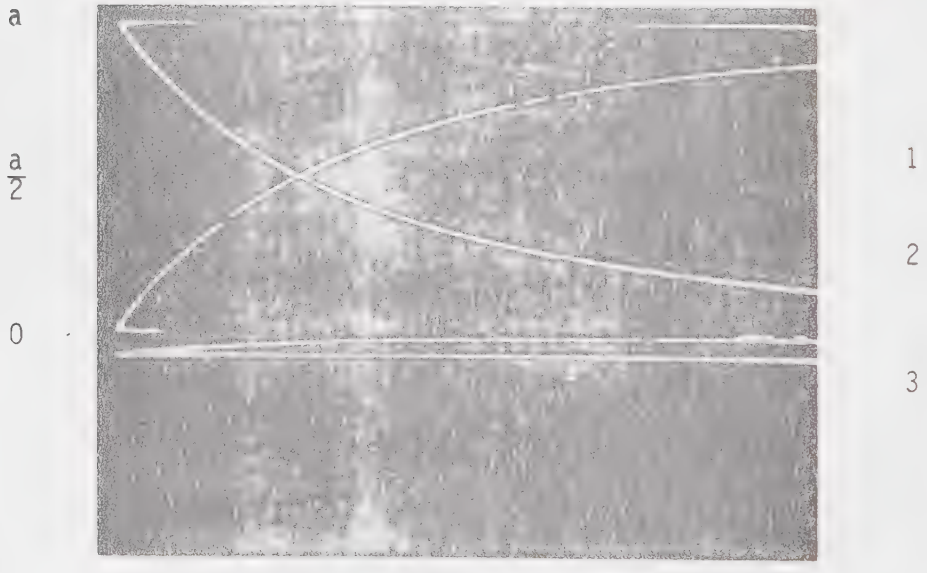


fig. 4.11 b - Réaction d'ordre $\frac{3}{2}$.
$\alpha = \frac{1}{4}$; $RC = 1$ s ; $a = 8$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 5s/div. ; Déviation verticale 2 V/div.
1) A(t) ; 2) x(t) ; 3) $RC \frac{d\{A\}}{dt}$.

après multiplication par α et -1 dans A_4 est envoyée à l'entrée de l'intégrateur A_5. L'entrée de l'intégrateur est donc :

$$-\frac{\alpha(a-x)^{3/2}}{10}$$

et la sortie :

$$\boxed{x = \frac{\alpha}{10\ RC} \int_o^t (a-x)^{3/2} dt}$$

En identifiant cette valeur de x à celle de départ, on voit que :

$$\boxed{k = \frac{\alpha}{10\ RC}}$$

Les enregistrements (fig.4.11.a. et 4.11.b.) représentent respectivement les cinétiques d'ordre $3/2$ dans les conditions ci-dessous :

1) Fig.4.11.a. cinétique rapide

$a = 8$ moles.1^{-1} ; $\alpha = 1$; $RC = 10^{-3}$ seconde

soit une constante de vitesse :

$$k = \frac{\alpha}{10\ RC} = 10^2 \text{ seconde}^{-1}.\text{mole}.^{-1/2}.1^{1/2}$$

{A} varie de 8 moles.1^{-1} à 0

x varie de 0 à 8 moles.1^{-1}

$RC \frac{d\{A\}}{dt}$ varie de - 2,25 volts (ou moles.1^{-1}) à 0, ou ce qui revient au même :

$\frac{d\{A\}}{dt}$ varie de $-2{,}25.10^3$ moles $^{-1}$seconde^{-1} au début de la réaction à 0 en fin de réaction ($t \longrightarrow \infty$).

2) Fig.4.11.b. cinétique lente

$a = 8$ moles.1^{-1} ; $\alpha = 1/4$; $RC = 1$ seconde

soit une constante de vitesse :

$$k = \frac{\alpha}{10\ RC} = \frac{1}{40}$$

{A}varie de 8 moles.1^{-1} à 0

x varie de 0 à 8 moles.1^{-1}

$RC \frac{d\{A\}}{dt}$ varie de -0,565 mole.1^{-1} à 0 ou encore :

$\frac{d\{A\}}{dt}$ varie de -0,565 mole.1^{-1}.seconde^{-1} à 0.

Durée de la réaction demi-amplitude $t_{1/2}$

De l'expression générale :

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{\{A\}^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$$

On tire l'expression de {A} en fonction du temps avec $n = 3/2$

$$\{A\} = \frac{a}{\left(1 + \frac{kt\sqrt{a}}{2}\right)^2}$$

De l'expression de {A} , on déduit aisément celle de $t_{1/2}$ sachant que pour $t = t_{1/2}$, $A = \frac{a}{2}$:

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{2(\sqrt{2}-1)}{k\sqrt{a}} = \frac{0,828}{k\sqrt{a}}}$$

ce qui donne pour les réactions simulées :

a) Fig.4.11.a.

$t_{1/2}$ = 2,85 millisecondes (valeur calculée)

$t_{1/2} \simeq$ 2,8 millisecondes (valeur mesurée)

b) Fig.4.11.b.

$t_{1/2}$ = 11,8 secondes (valeur calculée)

$t_{1/2} \simeq$ 12 secondes (valeur mesurée)

4.5. Description du montage réalisé

Nous avons étudié successivement le principe de simulation des réactions élémentaires d'ordre 1,2,½,3/2 qui consiste à résoudre analogiquement l'équation :

$$x = k \int_o^t (a-x)^{\alpha} . (b-x)^{\beta}$$

pour les valeurs suivantes de α et β :

α = ½, 1, 3/2 et 2 pour β = o

α = 1 et β = 1

Nous retrouvons sur le schéma d'ensemble du simulateur donné sur la planche 4.1. les amplificateurs : A_1, A_4, A_5 utilisés quelle que soit la cinétique simulée tandis que A_2 n'intervient que pour la simulation de la réaction A + B ⟶ produit et A_3 pour les réactions fractionnaires ½ et 3/2 .

Les deux commutateurs : (planches 4.1. et 4.2.)

. I_1 à l'entrée et à la sortie du multiplieur AD530 qui intervient dans le choix de la réaction à simuler;

. I_2 à l'entrée du montage intégrateur qui intervient dans le choix de la constante de temps.

Les fonctions du commutateur I_1 se résument comme suit :

posons :

$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha T}{RC}$; S sortie du multiplieur

Position 1 $\quad S = o;\ T = \sqrt{a-x}$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{RC}\sqrt{a-x} \qquad n = 1/2$$

Position 2 $\quad S = o;\ T = a-x$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha\,(a-x)}{RC} \qquad n = 1$$

Position 3

$$S = \frac{(a-x)^{3/2}}{10} = T$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{10\,RC}(a-x)^{3/2} \qquad n = 3/2$$

Position 4

$$S = \frac{(a-x)^{2}}{10} = T$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{10\,RC}(a-x)^{2} \qquad n = 2;(A = B)$$

Position 5

$$S = \frac{(a-x)(b-x)}{10} = T$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{10\,RC}(a-x)(b-x) \qquad n = 2;\ A \neq B$$

Position 6 $\quad S = o = T \qquad$ Réglage offset

La tension de référence -E a pour valeur -11,4 volts, elle est obtenue à partir de la tension -15 volts d'alimentation des amplificateurs opérationnels et des multiplieurs. On utilise à cet effet une diode zéner alimentée à travers une résistance de 150 Ω (planche 4.1.).

Le commutateur I_2 permet de choisir la valeur du produit RC suivant les valeurs de la constante de k désirée (positions 1,2,3,4). Par contre, sur les positions 5 et 6, l'entrée de l'intégrateur est mise à la masse à travers une résistance de 1 KΩ. Ceci permet de reprendre le réglage de l'intégrateur à l'aide du potentiomètre d'offset placé sur la

face parlante du simulateur. En effet, si le courant d'offset n'est pas nul, l'intégrateur fournit à sa sortie une tension de la forme (kt) qu'il faut annuler.

Quelle que soit la réaction simulée, les réglages de départ se font de la même manière, le condensateur C étant court-circuité (x=o) :

- on affiche a ou a et b, concentrations initiales choisies pour les réactifs A et B en lisant directement la tension sur les sorties {A} et {B} des amplificateurs A_1 et A_2;
- on règle ensuite α en ajustant la tension de sortie de l'amplificateur A_4 à une valeur α fois celle qui alimente le potentiomètre pour obtenir la valeur de la constante de vitesse k désirée.

Les réglages de départ (a,b,k) et le choix de la réaction désirée (commutateur I_1) étant faits, la cinétique peut être simulée aussi souvent qu'on le désire. La réaction terminée (x=a), il suffit de décharger le condensateur de l'intégrateur par une simple pression sur le poussoir de remise à zéro et le processus recommence.

Nous n'avons pas jugé utile de prévoir un dispositif automatique de remise à zéro qui permettrait de répéter le processus à une cadence préalablement définie, car nous disposons d'un oscilloscope à mémoire au laboratoire.

Les caractéristiques des amplificateurs opérationnels et des multiplieurs sont données en annexe (planches 3.1. et 3.2.). Aussi, nous ne nous attarderons pas sur les mesures du temps de réponse des modules utilisés. Néanmoins, pour justifier que le temps de réponse du simulateur est acceptable, nous avons simulé des cinétiques rapides en remplaçant le condensateur de l'intégrateur par un de 10 nF.

La figure 4.12.a. représente une réaction d'ordre $\frac{1}{2}$ avec :

$a = 8$ moles.1^{-1}, $RC = 10^{-5}$ seconde, $\alpha = 1$,

soit une constante de vitesse :

$k = 10^5$ seconde^{-1} mole$^{1/2}$ $1.^{-1/2}$

ce qui entraîne :

$t_{1/2}$ = 16 µs (calculé)

et

$t_{1/2}$ = 16 µs (mesuré)

Sur la figure 4.12.b. représentant une réaction de premier ordre dans les mêmes conditions que ci-dessus, nous avons :

$k = 10^{5}$ seconde^{-1}

et

$t_{1/2}$ = 7 µs (calculé)

$t_{1/2}$ = 7 µs (mesuré)

Dans les mêmes conditions que ci-dessus : (fig.4.12.c.)

$a = 8$ moles.1^{-1}; $RC = 10^{-5}$ seconde; $\alpha = 1$

nous obtenons pour une réaction du deuxième ordre :

$k = 10^{4}$ mole^{-1}.1.seconde^{-1}

$t_{1/2}$ = 12,5 µs (calculé)

$t_{1/2}$ = 12 µs (mesuré)

Les trois enregistrements ci-dessus montrent que le temps de réponse de l'ensemble des modules, utilisés en cascade, est faible par rapport à la durée demi-amplitude des cinétiques chimiques courantes. Le temps de réponse à un échelon des amplificateurs opérationnels utilisés étant de l'ordre de 0,5 à 1 microseconde pour un gain de 1, les résultats ci-dessus sont satisfaisants.

4.6. Exemples d'expériences réalisables avec le simulateur

Le simulateur de réactions chimiques a été réalisé primitivement pour évaluer facilement les performances du système d'analyse mais il permet aussi une étude générale de la cinétique de diverses réactions.

fig. 4.12 a - Réaction rapide d'ordre $\frac{1}{2}$ représentant la variation de A(t).
$\alpha = 1$; $RC = 10^{-5}$ s ; $a = 8$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 5 µs/div. ;
Déviation verticale 2 V/div..

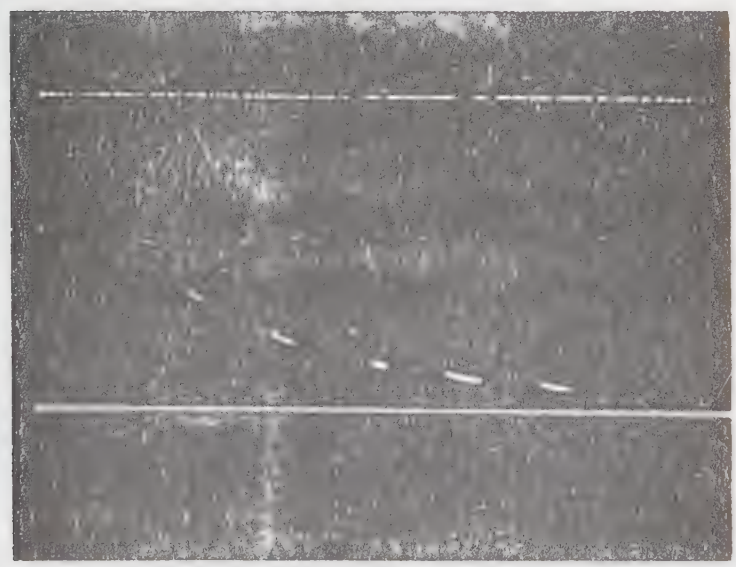


fig. 4.12 b - Réaction rapide du premier ordre représentant la variation de A(t).
$\alpha = 1$; $RC = 10^{-5}$; $a = 8$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 5 µs/div. ;
Déviation verticale 2 V/div..

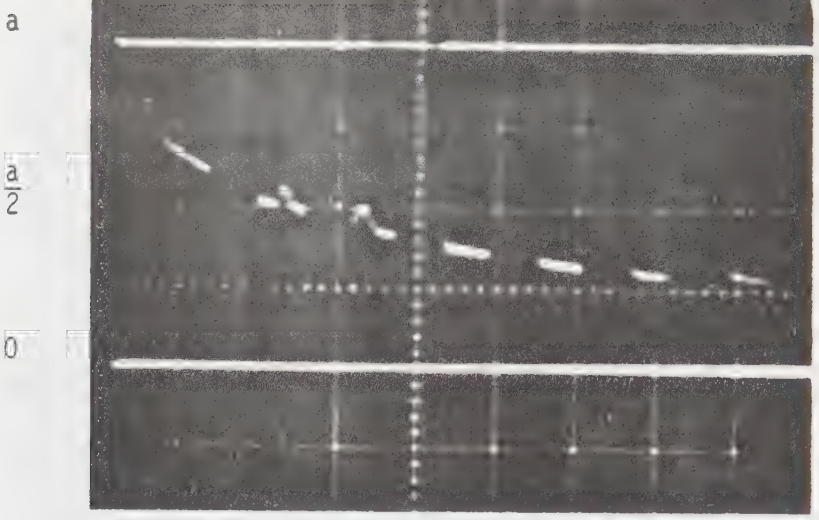


fig. 4.12 c - Réaction du deuxième ordre représentant la variation de A(t).
$\alpha = 1$; $RC = 10^{-5}$ s ; $a = 8$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 5 µs/div. ;
Déviation verticale 2 V/div..

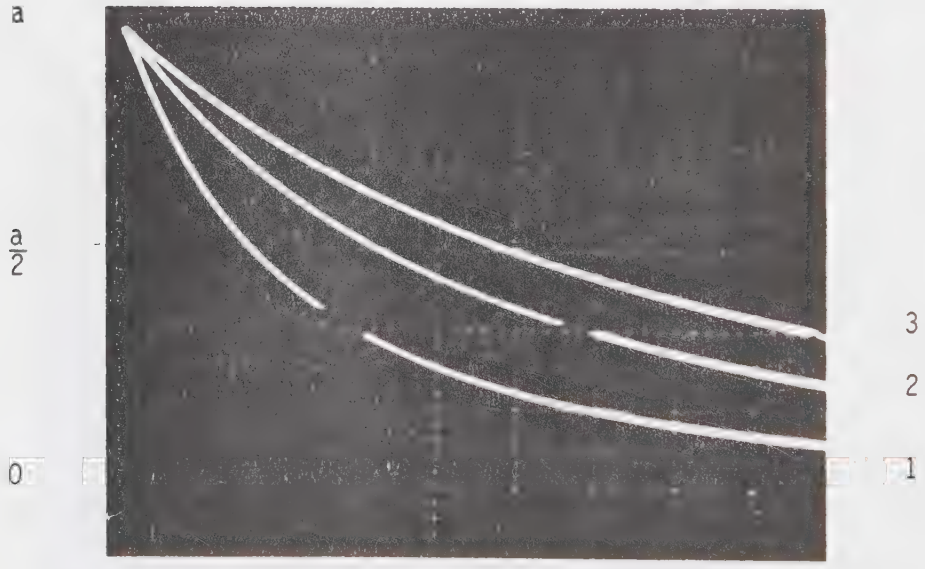


fig. 4.13 - Réaction d'ordre $\frac{3}{2}$ donnant la variation de A(t).
$\alpha = 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$; $RC = 10^{-1}$ s ; $a = 6$ moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 0,2 s/div. ; Déviation verticale 1 V/div.
1) $\alpha = 1$; 2) $\alpha = \frac{1}{2}$; 3) $\alpha = \frac{1}{3}$.

Outre les enregistrements représentés par les figures 4.2, 4.5., 4.7, 4.9 et 4.11, qui permettent de suivre :

. l'apparition des produits de la réaction;

. la disparition des réactifs de départ;

. la vitesse de disparition des produits à une constante multiplicative près $RC \frac{d\{A\}}{dt}$ ou $RC \frac{d\{B\}}{dt}$

nous allons montrer d'autres enregistrements qui permettent de visualiser aisément certaines propriétés pouvant présenter un intérêt pour l'enseignement des cinétiques chimiques.

4.6.1. *Mesure de la variation de la durée demi-amplitude en fonction de la constante de vitesse*

Nous avons vu (réf.1.4.3.) que l'expression de la durée demi-amplitude $t_{1/2}$ s'écrit dans le cas général des réactions d'ordre n :

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$$

Cette expression montre que $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à k.

Nous avons simulé une réaction d'ordre $^3/_2$ pour trois valeurs différentes de k :

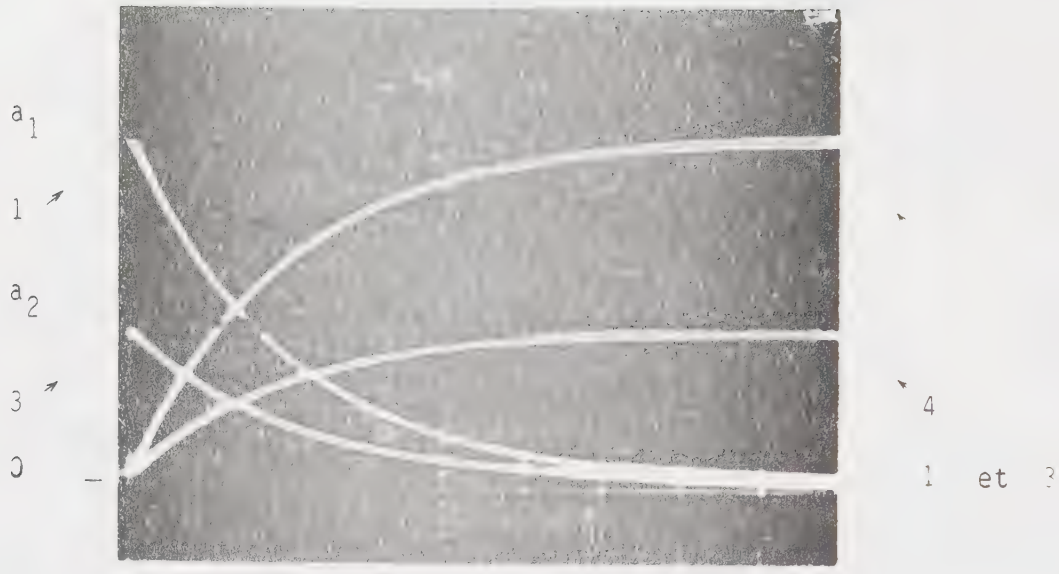
$$k = 1, \ ^1/_2, \ ^1/_3$$

ce qui donne pour $t_{1/2}$ trois valeurs qui varient comme 1,2 et 3 (fig.4.13.).

4.6.2. *Mesure de la durée demi-amplitude en fonction de la concentration initiale du réactif*

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k\ a^{n-1}}$$

$t_{1/2}$ est donc inversement proportionnel à a^{n-1}.



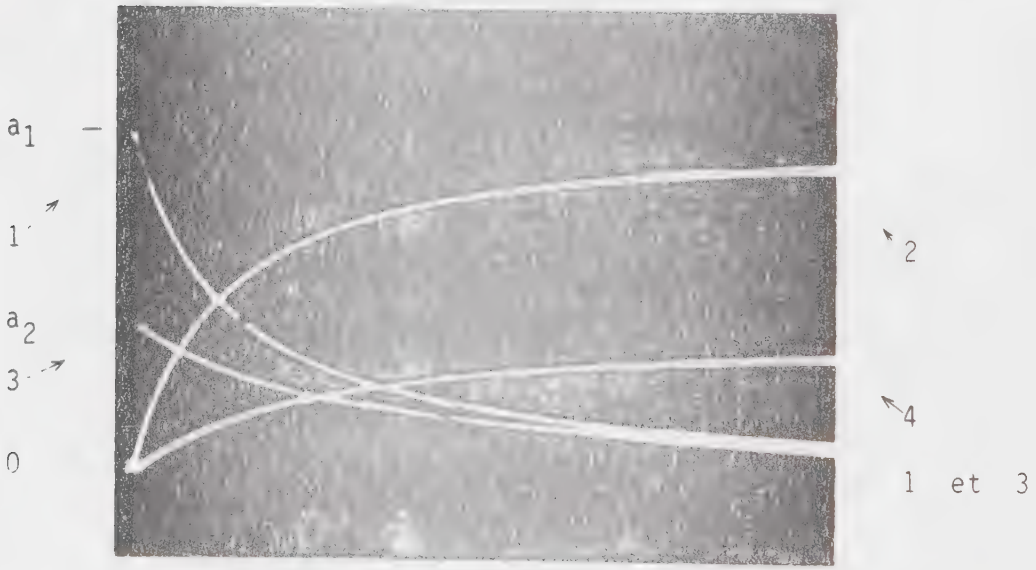
0 $t_{\frac{1}{2}}$

fig. 4.14 - Réactions du premier ordre - $t_{\frac{1}{2}}$ reste constant quelle que soit la valeur de a.

$\alpha = 1$; $RC = 10^{-1}$; $a_1 = 9$ moles.l^{-1} ; $a_2 = 4$ moles.l^{-1}.

Déviation horizontale 50 ms/div. ; Déviation verticale 2 V/div.

1) $A_1(t)$; 2) $x_1(t)$; 3) $A_2(t)$; 4) $x_2(t)$.



0 $t_{\frac{1}{2}}(1)$ $t_{\frac{1}{2}}(2)$

fig. 4.15 - Réaction du deuxième ordre - $t_{\frac{1}{2}}$ varie comme $\frac{a_2}{a_1}$

$\alpha = 1$; $RC = 10^{-1}$;

$a_1 = 9$ moles.l^{-1} ; $a_2 = 4$ moles.l^{-1}.

Déviation horizontale 0,1 s/div. ; Déviation verticale 2 V/div.

1) $A_1(t)$; 2) $x_1(t)$; 3) $A_2(t)$; 4) $x_2(t)$.

1) $n=1 \qquad a^{n-1} = a^0 = 1$

$t_{1/2}$ est donc indépendant de a, c'est ce que l'on vérifie sur la figure 4.14. pour une valeur k constante égale à 10 seconde^{-1}.

2) $n=2 \qquad a^{n-1} = a$

$t_{1/2}$ est donc inversement proportionnel à a; c'est ce que l'on vérifie sur la figure 4.15. Les deux valeurs mesurées de $t_{1/2}$ sont :

$A_1(t) \Rightarrow t_{1/2}$ = 110 ms pour a_1 = 9 moles.l^{-1}

$A_2(t) \Rightarrow t_{1/2}$ = 240 ms pour a_2 = 4 moles.l^{-1}

On doit avoir :

$$\frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} = \frac{110}{240} \simeq \frac{4}{9}$$ ce qui est vérifié

3) $n=1/2 \qquad a^{n-1} = \frac{1}{\sqrt{a}}$ *(fig.4.16.)*

$t_{1/2}$ est donc proportionnel à $\sqrt{a}$; ceci est vérifié :

$A_1(t) \Rightarrow t_{1/2}$ = 175 ms (a_1 = 9 moles.l^{-1})

$A_2(t) \Rightarrow t_{1/2}$ = 115 ms (a_2 = 4 moles.l^{-1})

On doit avoir :

$$\frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} = \frac{175}{115} \simeq \frac{3}{2}$$ ce qui est vérifié.

4) $n=3/2 \quad a^{n-1} = \sqrt{a}$ *(fig.4.17)*

$t_{1/2}$ doit être inversement proportionnel à $\sqrt{a}$.

On doit donc avoir pour deux cinétiques de concentrations initiales a_1 et a_2 : 9 et 4 moles.l^{-1}.

$$\frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} = \frac{a_2}{a_1} = \frac{2}{3}$$ ce qui est vérifié (fig.4.17).

$$A_1(t) \Longrightarrow t_{1/2\,(1)} = 290 \text{ ms}$$

$$A_2(t) \Longrightarrow t_{1/2\,(2)} = 440 \text{ ms}$$

d'où

$$\frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(2)}} = \frac{290}{440} = 0,66$$

4.6.3. *Mesure des cinétiques d'ordre n différent et de même durée demi-amplitude*

L'opérateur doit dans ce cas calculer la valeur des constantes de vitesse à afficher suivant les valeurs de n; la concentration initiale restant la même.

Exemples

1) n=1 et n=½

La valeur de k est donnée par la relation suivante :

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}t_{1/2}} \qquad \text{pour n différent de 1;}$$

$$k = \frac{\text{Log } 2}{t_{1/2}} \qquad \text{pour n = 1 (c'est d'ailleurs la limite de l'expression générale quand } n \longrightarrow 1 \text{).}$$

Soit k_1 et $k_{1/2}$ les valeurs de k pour n = 1 et ½ ;
avec une concentration initiale a = 6 moles.l^{-1}, on obtient :

$$k_1 \simeq \frac{0,7}{t_{1/2}}$$

$$k_{1/2} = \frac{(2-\sqrt{2})\sqrt{a}}{t_{1/2}} = \frac{0,586\ \sqrt{6}}{t_{1/2}}$$

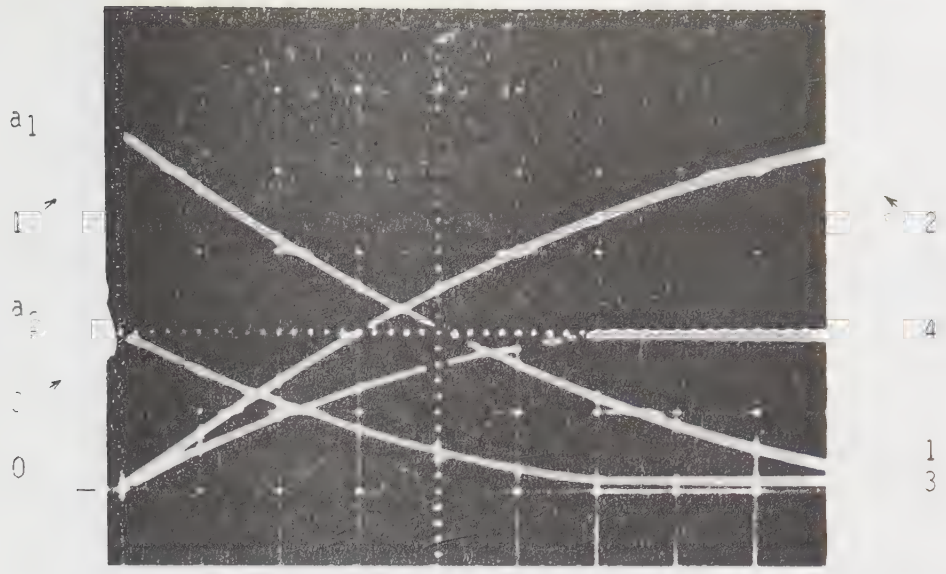


fig. 4.16 - Réaction d'ordre $\frac{1}{2}$, $t_{\frac{1}{2}}$ varie comme $\sqrt{\frac{a_1}{a_2}}$

$\alpha = 1$; $RC = 10^{-1}$; $t_{\frac{1}{2}(2)}$; $t_{\frac{1}{2}(1)}$

$a_1 = 9$ moles.l^{-1} ; $a_2 = 4$ moles.l^{-1}.

Déviation horizontale 50 ms/div. ; Déviation verticale 2 V/div.

1) $A_1(t)$; 2) $x_1(t)$; 3) $A_2(t)$; 4) $x_2(t)$.

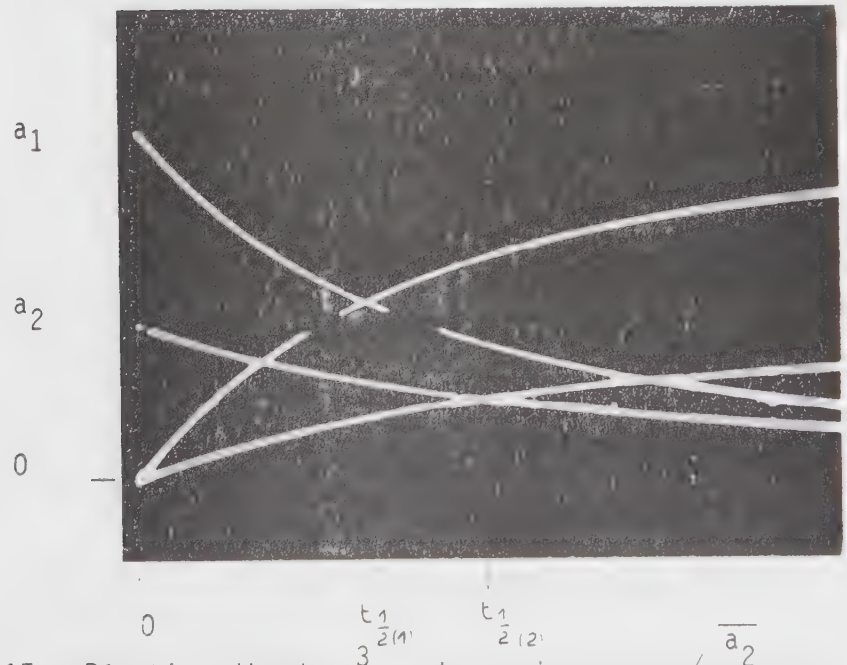


fig. 4.17 - Réaction d'ordre $\frac{3}{2}$; $t_{\frac{1}{2}}$ varie comme $\sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$

$\alpha = 1$; $RC = 10^{-1}$ s ; $t_{\frac{1}{2}}$

$a_1 = 9$ moles.l^{-1} ; $a_2 = 4$ moles.l^{-1}

Déviation horizontale 0,1 s/div. ; Déviation verticale 2 V/div.

1) $A_1(t)$; 2) $x_1(t)$; 3) $A_2(t)$; 4) $x_2(t)$.

d'où un rapport :

$$\frac{k_1}{k_{1/2}} = \frac{0,7}{0,586\sqrt{6}} \simeq \frac{1}{2}$$

On prend : $k_{1/2} = 10$ et $k_1 = 5$ (fig.4.18).

La valeur de k est aussi :

$k = \frac{\alpha}{RC}$; α et RC étant les valeurs à afficher sur le simulateur, on prend :

$RC = 10^{-1}$ s.

$\alpha = 1$ pour $n = 1/2$ et $\alpha = 1/2$ pour $n = 1$

On obtient bien la même durée demi-amplitude des réactions (fig.4.18).

$t_{1/2} \simeq 140$ ms

2) n=1 et n=2

La concentration initiale est encore 6 moles.1^{-1}.

$$k_1 = \frac{\text{Log } 2}{t_{1/2}} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{1}{a\,t_{1/2}}$$

d'où

$$\frac{k_1}{k_2} = a \text{ Log } 2 = 4,2$$

On choisit par exemple :

$$k_2 = 1 \quad \text{et} \quad k_1 = 4,2$$

Nous avons :

$$n = 1 \Longrightarrow k_1 = \frac{\alpha_1}{RC}$$

$$n = 2 \Longrightarrow k_2 = \frac{\alpha_2}{10\ RC}$$

Ce qui donne pour α si $RC = 10^{-1}$ s.

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_2 = 1 \\ \alpha_1 = 0,42 \end{array}\right\} \quad \text{même } t_{1/2} \simeq 150 \text{ ms. (fig.4.19)}$$

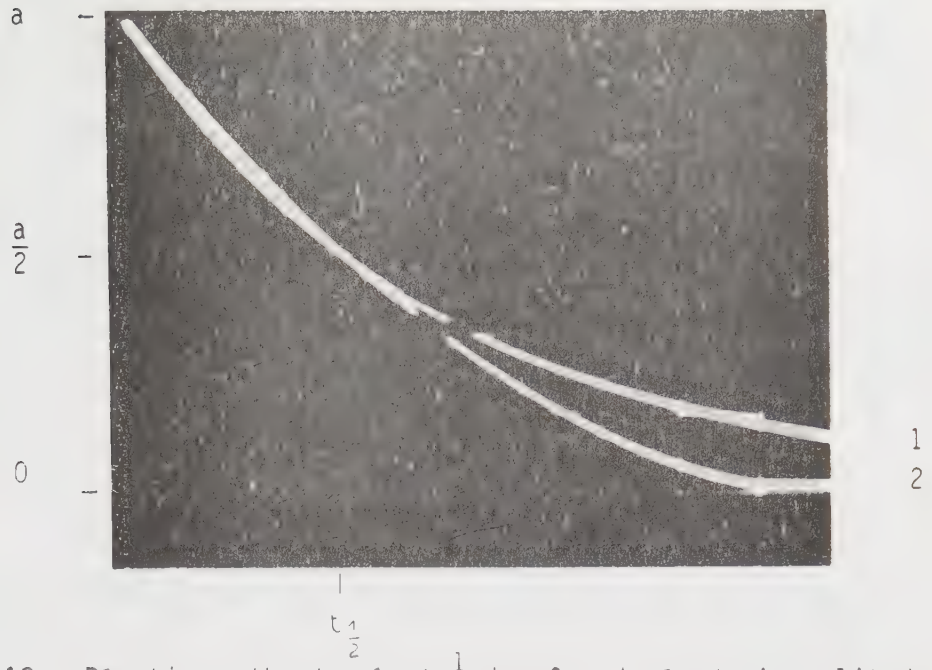


fig. 4. 18 - Réactions d'ordre 1 et $\frac{1}{2}$ de même durée demi-amplitude
$RC = 10^{-1}$ s . a = 6 moles.l^{-1} ; $\alpha = 1$ pour $n = \frac{1}{2}$; $\alpha = \frac{1}{2}$ pour $n = 1$.
Déviation horizontale 50 ms/div. ; Déviation verticale 1 V/div.
A(t) pour n = 1 A(t) pour $n = \frac{1}{2}$.

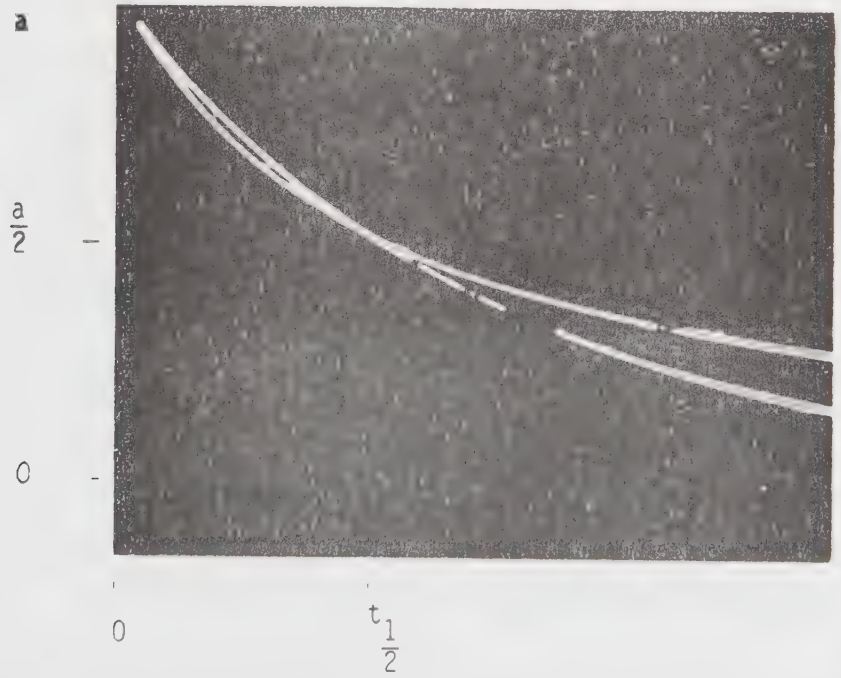


fig. 4.19 - Réaction d'ordre 1 et 2 de même durée demi-amplitude.
$RC = 10^{-1}$; $\alpha_1 = 0{,}42$; $\alpha_2 = 1$; a = 6 moles.l^{-1}.
Déviation horizontale 50 ms/div. ; Déviation verticale 1 V/div.
réaction d'ordre 1 - $A_1(t)$; réaction d'ordre 2 - $A_2(t)$.

4.6.4. Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse d'une réaction

Jusqu'ici nous nous sommes fixé la constante de vitesse k et l'ordre n de la réaction afin de simuler la cinétique correspondante. Le problème qui se pose est généralement l'inverse : ayant enregistré une cinétique, déterminer l'équation de vitesse qui lui correspond :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n = k\{A\}^n$$

Il faut déterminer n et k.

Nous savons (réf. chapitre 2.5) que deux méthodes graphiques sont généralement utilisées :

. la méthode d'intégration (réf.2.5.1.)

. la méthode différentielle (réf.2.5.2.)

La méthode d'intégration consiste à vérifier quelle valeur doit-on attribuer à n, ($n \neq 1$) pour que la représentation graphique de l'expression :

$$\left[\frac{a}{\{A\}}\right]^{n-1} = 1 + (n-1)kt\, a^{n-1}$$ en fonction du temps

soit une droite de pente :

$$(n-1)a^{n-1}k$$

Par contre, si $\text{Log}\ \frac{a}{\{A\}}$ est une droite de pente k en fonction du temps, la réaction est du premier ordre.

En pratique, le chercheur vérifie si la réaction est du premier ou du deuxième ordre. Mais, si la réaction est d'ordre fractionnaire inconnu par exemple, il faut procéder par tatonnement en attribuant à n différentes valeurs successives et faire pour chaque valeur le tracé graphique jusqu'à l'obtention d'une droite.

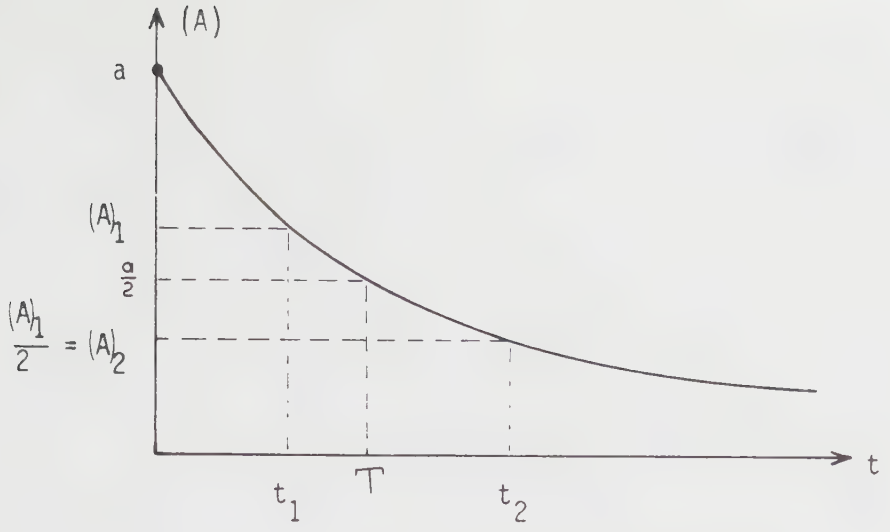


fig. 4.20 - Variation de (A) en fonction du temps.

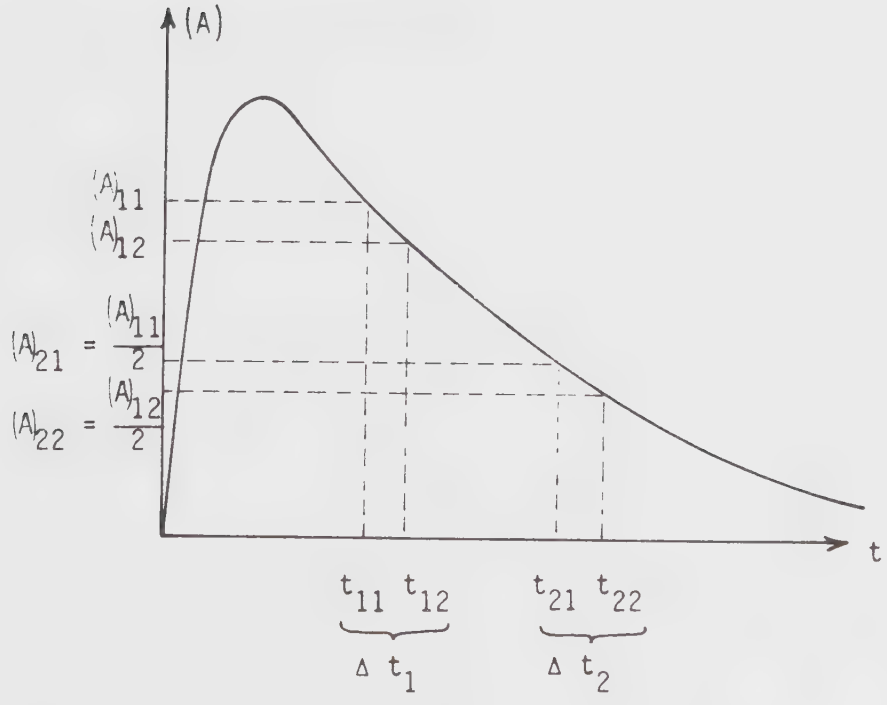


fig. 4.21 - Variation de (A) en fonction du temps.

La méthode différentielle

Dans tous les cas, cette méthode permet de déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse.

Il faut déterminer la pente point par point de la cinétique enregistrée puis porter :

$$\log \frac{d\{A\}}{dt} \text{ en fonction de } \log \{A\}$$

pour obtenir une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine log k.

En pratique, cette méthode est moins utilisée que la précédente car la détermination de la pente de la tangente à une courbe n'est pas précise surtout si la courbure est faible.

Cependant, dans le cas de réactions fractionnaires, la méthode d'intégration est difficilement applicable directement et la méthode différentielle peut renseigner sur la valeur approximative de n quitte à vérifier ensuite par la méthode d'intégration que cette valeur de n est satisfaisante.

Ces opérations sont longues et laborieuses aussi nous proposons une méthode plus rapide et plus précise que la méthode différentielle pour déterminer l'ordre de la réaction quel que soit n entier ou fractionnaire.

Nous savons que l'équation générale des cinétiques d'ordre n s'écrit :

$$kt = \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\{A\}^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right)$$

ou encore

$$\left(\frac{(A)}{a}\right)^{n-1} = \frac{1}{1 + (n-1)a^{n-1}kt} \quad \text{(réf. planche 2.1.)}$$

Nous savons aussi que l'expression de la constante de vitesse s'écrit : (planche 2.1.)

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}T} \quad ; \quad (T = t_{1/2})$$

En remplaçant k par sa valeur dans l'expression de $\left(\frac{\{A\}}{a}\right)^{n-1}$ on a :

$$\left(\frac{\{A\}}{a}\right)^{n-1} = \frac{1}{1 + (2^{n-1}-1)\frac{t}{T}}$$

Soit la figure 4.20 représentant la variation de {A} ou ce qui revient au même $\frac{\{A\}}{a}$ en fonction du temps.

Considérons une amplitude quelconque $\{A_1\}$ de {A} et $\{A_2\}$ avec :

$$\{A_2\} = \frac{\{A_1\}}{2}$$

$$\{A_1\} \Rightarrow t = t_1$$

$$\frac{\{A_1\}}{2} = \{A_2\} \Rightarrow t = t_2$$

Nous obtenons les relations :

$$\left(\frac{\{A_1\}}{a}\right)^{n-1} = \frac{1}{1 + (2^{n-1}-1)\frac{t1}{T}}$$

$$\left(\frac{\{A_2\}}{a}\right)^{n-1} = \frac{1}{1 + (2^{n-1}-1)\frac{t_2}{T}}$$

En faisant le rapport des deux expressions ci-dessus :

$$\left[\frac{\{A_1\}}{\{A_2\}}\right]^{n-1} = 2^{n-1} = \frac{1 + (2^{n-1}-1)\frac{t_2}{T}}{1 + (2^{n-1}-1)\frac{t_1}{T}} = \frac{T + (2^{n-1}-1)t_2}{T + (2^{n-1}-1)t_1}$$

ou encore :

$$T(2^{n-1}-1) + (2^{n-1}-1)2^{n-1}\ t_1 = (2^{n-1}-1)t_2$$

Soit finalement en simplifiant par $(2^{n-1}-1)$:

$$\boxed{t_2 = T + 2^{n-1}\ t_1}$$

On en tire n :

$$\frac{t_2 - T}{t_1} = 2^{n-1}$$

en prenant le logarithme :

$$\log \left(\frac{t_2 - T}{t_1} \right) = (n-1) \log 2$$

et finalement :

$$n = \frac{\log\left(\frac{t_2 - T}{t_1}\right)}{\log 2} + 1$$

En vérifiant la relation pour plusieurs couples de valeurs A_1 et A_2, si n garde la même valeur, c'est que la réaction est d'ordre n; sinon la réaction n'admet pas d'ordre ou un des réactifs A ou B est en excès comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Connaissant n, T et a, on détermine k par la relation :

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) a^{n-1} T}$$

La méthode que nous venons de décrire implique que l'on puisse mesurer $T = t_{1/2}$ et que la variation de {A} soit supérieure à 50% de a.

Cependant il arrive, surtout pour les cinétiques rapides, que le temps de réponse de l'enregistreur ou la lumière parasite de l'éclair en photolyse à éclair par exemple perturbe le début de la cinétique en rendant la mesure de $t_{1/2} = T$ impossible; dans ce cas, nous proposons le procédé suivant (fig.4.21).

$$\{A_{11}\} \Longrightarrow t = t_{11} \quad \text{et} \quad \{A_{12}\} \Longrightarrow t = t_{12}$$

$$\frac{\{A_{11}\}}{2} = \{A_{21}\} \Rightarrow t = t_{21} \quad \text{et} \quad \frac{\{A_{12}\}}{2} = \{A_{22}\} \Rightarrow t = t_{22}$$

$\{A_{11}\}$ et $\{A_{12}\}$ étant choisis dans la partie non perturbée de la courbe, nous pouvons écrire en tenant compte de la relation ci-dessus:

$$t_{21} = T + 2^{n-1}\ t_{11} \qquad (1)$$

$$t_{22} = T + 2^{n-1}\ t_{12} \qquad (2)$$

En faisant la différence des expressions (2) - (1) :

$$t_{22} - t_{21} = 2^{n-1}\ (t_{12}-t_{11})$$

ou en posant :

$$t_{22}-t_{21} = \Delta t_2 \text{ et } t_{12}-t_{11} = \Delta t_1$$

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = 2^{n-1}$$

on en tire, comme ci-dessus :

$$\boxed{n = \frac{\log \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}}{\log 2} + 1}$$

Dans ce cas, on se fixe par exemple Δt_1 et on en déduit Δt_2. On vérifie pour plusieurs Δt_1 si n est constant.

Si la réaction admet un ordre n, on peut calculer $T = t_{1/2}$:

$$\boxed{T = t_{21} - 2^{n-1}\ t_{11}}$$

Par contre, la valeur de k est impossible à déterminer car la valeur de la concentration initiale a est inconnue. (Ceci est également vrai pour les méthodes d'intégration et différentielle).

Il est néanmoins possible de reconstituer aisément la courbe au départ, en effet :

On se fixera $t_2 > T = t_{1/2}$ dans la partie où la courbe est d'ordre n connu (n et T étant préalablement déterminés).

$t_2 \Longrightarrow \{A_2\} \quad \Longrightarrow \{A_1\} = \{2\ A_2\}$ l'ordonnée du point cherché dont l'abscisse t_1 est :

$$\boxed{t_1 = \frac{t_2 - T}{2^{n-1}}}$$

puis on recommence pour d'autres valeurs de t_2.

En particulier, si on se fixe $t_1 = T$, cela revient à avoir :

$t_2 = (2^{n-1} + 1)T$ d'ordonnée $A_2 = \frac{A_1}{2} = \frac{a}{4}$

ce qui permet d'obtenir immédiatement l'ordonnée $\frac{a}{2}$ de T et celle de t=o : a.

Cas particulier intéressant facilitant la détermination de n

On considère les amplitudes $a, \frac{a}{2}, \frac{a}{4}, \frac{a}{8}, \frac{a}{16} \ \ldots \ \frac{a}{2^{m-1}}, \frac{a}{2^m}$

qui entraînent : $t=o, t_{1/2}, t_{1/4}, t_{1/8}, t_{1/16} \ldots\ldots$

En appliquant la méthode ci-dessus et en prenant :

$\Delta t_1 = t/\frac{1}{2^m} - t/\frac{1}{2^{m-1}}$ nous avons :

$\Delta t_2 = t/\frac{1}{2^{m+1}} - t/\frac{1}{2^m}$ et :

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \frac{t/\frac{1}{2^{m+1}} - t/\frac{1}{2^m}}{t/\frac{1}{2^m} - t/\frac{1}{2^{m-1}}}$$

Ce qui montre que les Δt_i sont en progression géométrique de raison r :

$$\boxed{2^{n-1} = r}$$

d'où

$$\frac{t_{1/4} - t_{1/2}}{t_{1/2} - 0} = 2^{n-1}$$

$$\frac{t_{1/8} - t_{1/4}}{t_{1/4} - t_{1/2}} = 2^{n-1}$$

Si $n = 1$ les Δt_i sont constants;

Si $n > 1$ les Δt_i sont croissants;

Si $n < 1$ les Δt_i décroissent, ce qui signifie une limite finie de la durée de la réaction t_f (voir réaction d'ordre $\frac{1}{2}$).

Les valeurs de la raison r des réactions simulées sont :

$n = \frac{1}{2}$ $\quad r = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$n = 1$ $\quad r = 1$

$n = \frac{3}{2}$ $\quad r = \sqrt{2}$

$n = 2$ $\quad r = 2$

.

.

.

.

$n = n$ $\quad r = 2^{n-1}$

4.7. Conclusion

L'étude du simulateur et tout particulièrement l'étude des enregistrements obtenus permet d'entrevoir de multiples applications pour l'enseignement des cinétiques en chimie. Il permet dans un premier temps de familiariser l'élève avec les notions : d'ordre de réaction, de vitesse de réaction etc...

L'application des méthodes que nous proposons pour déterminer rapidement l'ordre des réactions après simulation devrait familiariser l'élève avec la forme des cinétiques suivant l'ordre de la réaction.

Nous verrons, après l'étude de l'ensemble d'analyse des cinétiques d'autres applications pédagogiques résultant de l'emploi du simulateur associé au calculateur.

V. L'ENSEMBLE ELECTRONIQUE D'ANALYSE DES CINETIQUES*

5.1. Généralités

A l'origine, l'appareil avait été conçu pour être incorporé au dispositif de détection et de mesure de l'appareil de photolyse à éclairs mais, accompagné du simulateur de réactions chimiques, il peut également être utilisé à des fins pédagogiques dans l'enseignement des cinétiques.

L'appareil mis au point a deux fonctions principales :

. A partir du signal détecté en spectrophotocinétique, obtenir une tension proportionnelle à la concentration en produits transitoires c'est la fonction du convertisseur.

. L'analyse directe des cinétiques afin d'en déterminer l'ordre de la réaction; c'est la fonction du calculateur.

Dans ce chapitre, nous allons étudier successivement le convertisseur et le calculateur.

5.2. Le convertisseur

Le convertisseur fournit une tension proportionnelle à la concentration en produits transitoires de la solution irradiée à partir de la variation du courant détecté par le photomultiplicateur en photolyse à éclairs. Le photomultiplicateur se comportant comme un générateur de courant, nous avons été conduit à utiliser à l'entrée du convertisseur un montage adapteur précédant le convertisseur proprement dit.

* *Le travail de réalisation de l'ensemble électronique d'analyse des cinétiques a été confié à Messieurs PERSON J. et BEC L., élèves à l'I.U.T. de BREST en Génie Electrique lors de leur stage pratique de fin d'études au Laboratoire de Chimie Organique.*

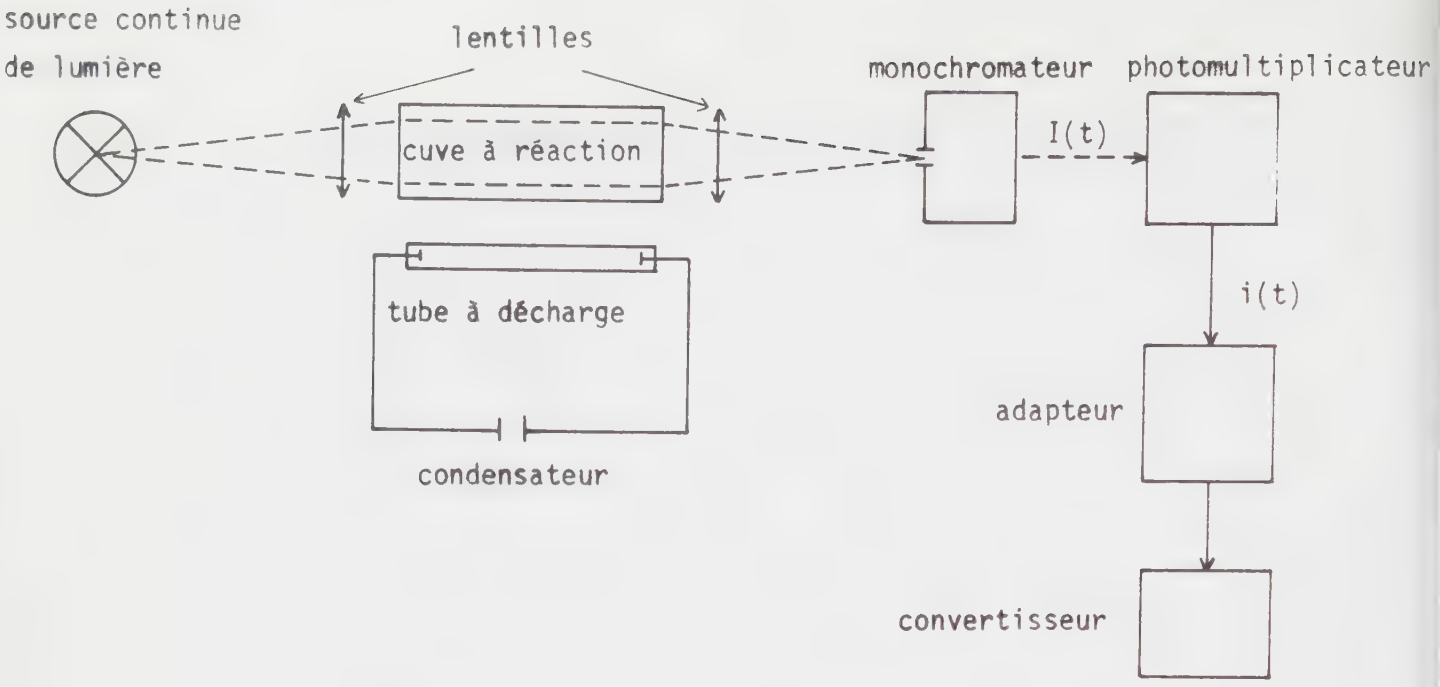


Fig. 5.1 - Principe de la détection spectrophotocinétique.

——— liaisons lumineuses

——→ liaisons électriques.

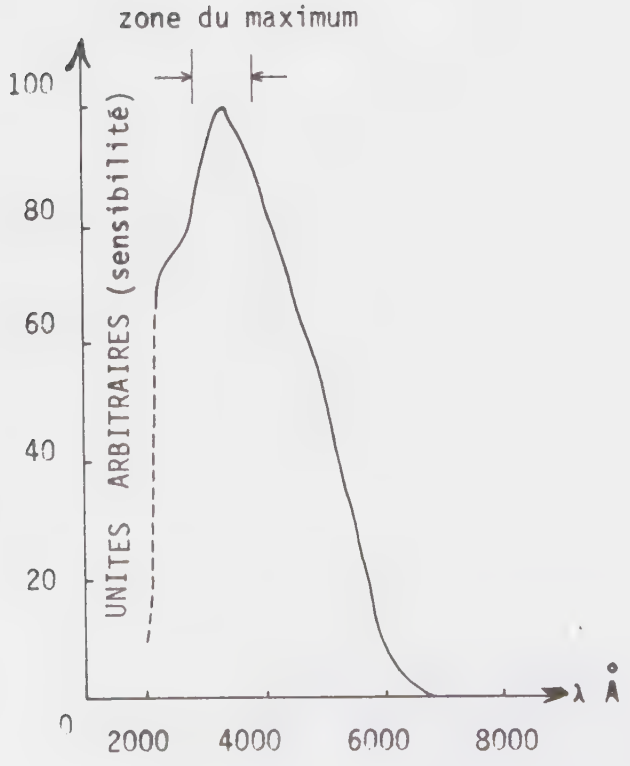


Fig. 5.2 - Réponse spectrale du photomultiplicateur.

Le courant i(t) détecté par le photomultiplicateur est proportionnel à l'intensité lumineuse monochromatique incidente I(t), (fig.5.1.).

Cette intensité I(t) dépend de plusieurs facteurs :

. La réponse spectrale du photomultiplicateur (fig.5.2.);
. Le spectre d'émission de la source continue de lumière
. L'absorption de la lumière par la cuve et la solution pour la longueur d'onde étudiée.

Pour certaines longueurs d'onde et tout particulièrement dans l'ultraviolet et l'infrarouge, le courant détecté est faible. Le montage d'adaptation doit donc assurer également une amplification du signal permettant l'attaque du convertisseur dans des conditions correctes.

Le montage adapteur a ainsi deux fonctions essentielles :

. Adaptation d'impédance;
. Amplification.

5.2.1. *Le montage adapteur* (fig.5.4.)

L'adaptation est réalisée par un amplificateur opérationnel A_1 monté en inverseur (fig.5.4.).

Nous savons que l'impédance d'entrée du montage inverseur est très peu différente de R_{1i} et que l'impédance de sortie est toujours négligeable.

La résistance R_{1i} (1KΩ, 10KΩ, 100KΩ, 1MΩ) est à la fois la résistance d'entrée du montage et la résistance de charge du photomultiplicateur (P.M.).

La tension à l'entrée du montage est donc :

$$v_e(t) = R_{1i}.i(t) = k\ I(t)$$

quelle que soit la position du commutateur I_2: NORMAL OU SECOURS

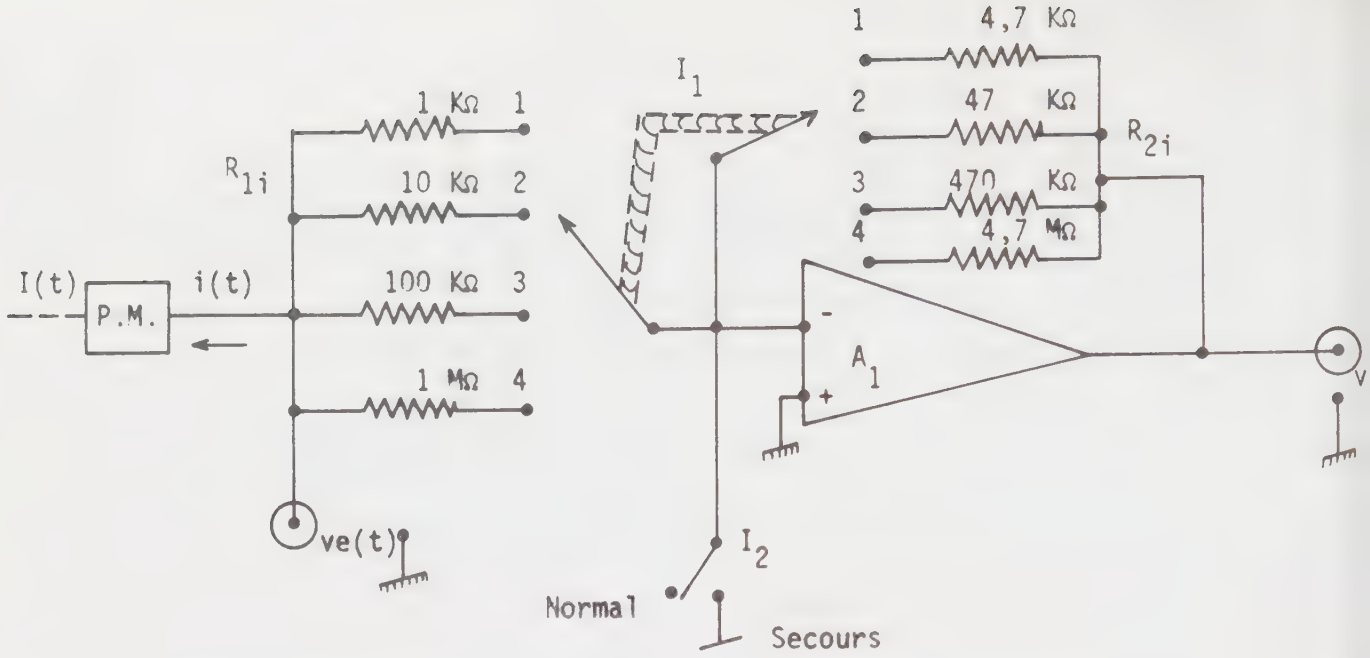


Fig. 5.4 - Montage adapteur ; P.M. - photomultiplicateur.
$R_{2i} = 4,7\ R_{1i}$ (i = 1, 2, 3, 4).

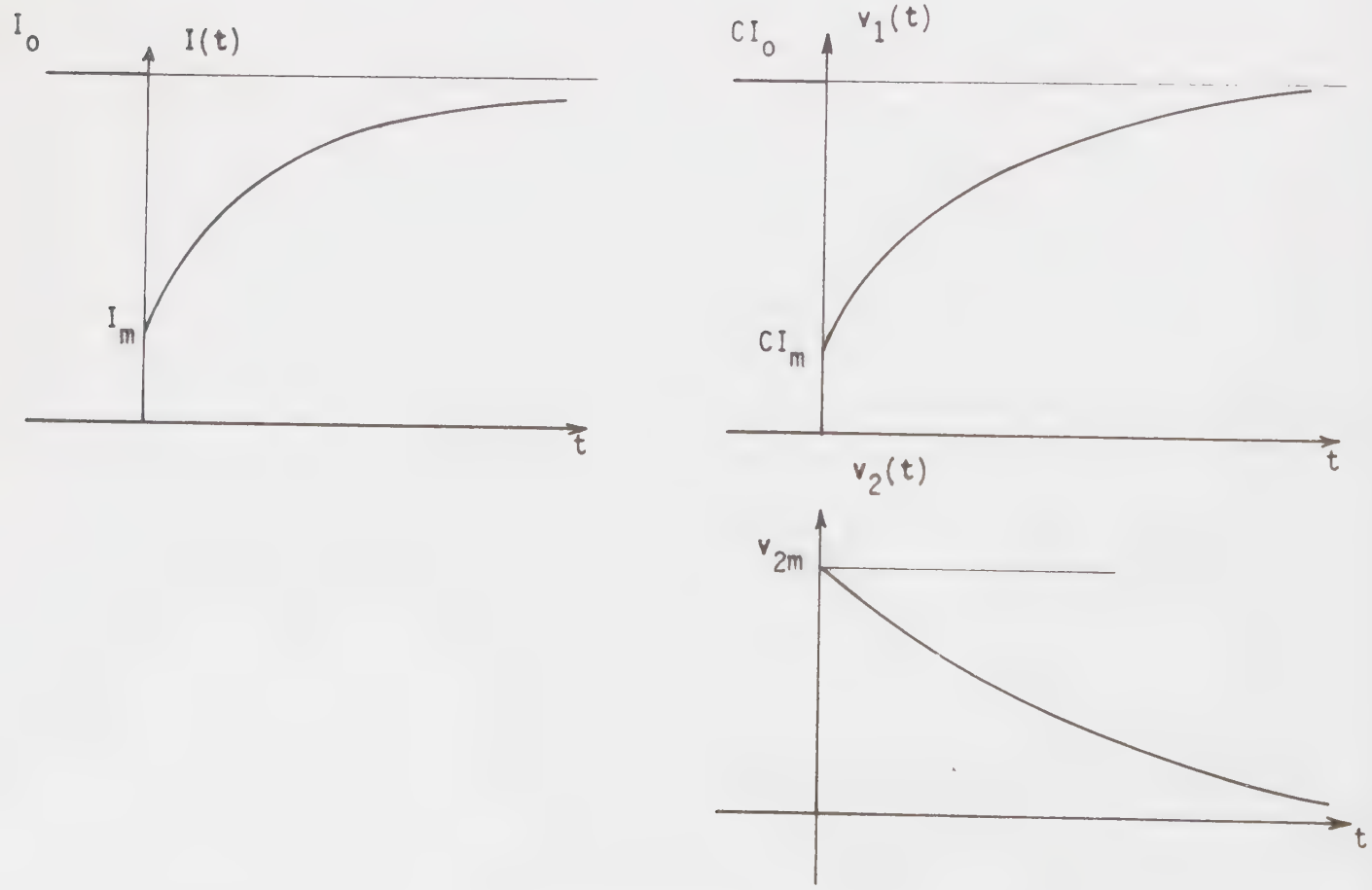


Fig. 5.5 -

I(t) - Variation de l'intensité lumineuse incidente.

$v_1(t) = CI(t)$ - Tension de sortie du montage adapteur.

$v_2(t) = K\{A\}$ ({A} concentration du réactif A au temps t).

i(t) est le courant délivré par le P.M.

I(t) est l'intensité lumineuse reçue par le P.M.

k est une constante positive.

1) I_2 sur NORMAL

Le P.M. se comporte comme un générateur de courant et la tension de sortie sera toujours :

$$v_1(t) = R_2 i(t)$$

quelle que soit la valeur de R_{1i}, ou encore :

$$v_1(t) = -4,7\ v_e(t) = C.I(t)$$

C constante positive

2) I_1 sur SECOURS

Sur la position "SECOURS", en cas d'avarie du montage adapteur ou du convertisseur, la seule tension observable est $v_e(t)$; la mesure est faite directement aux bornes des résistances R_{1i} et implique au moins pour les fortes valeurs de R_{1i} l'utilisation d'un enregistreur de grande impédance. En effet, même avec un oscilloscope de résistance interne 1 MΩ, la tension $v_e(t)$ mesurée aux bornes de R_{14} (R_{14} = 1 MΩ) est 9,4 fois plus petite que $v_1(t)$ dans la position "NORMAL" de I_2.

5.2.2. *Principe du convertisseur*

Le principe utilisé repose sur la traduction analogique de la loi de Beer-Lambert :

$$D = \log_{10} \frac{I_o}{I(t)} = \varepsilon_\lambda \{A\}.l$$

avec :

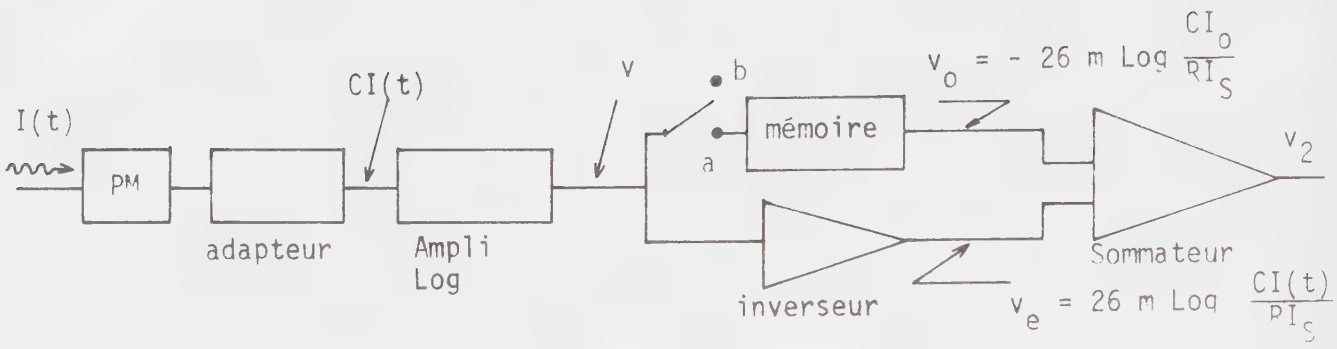


Fig. 5.6 - Schéma de principe du convertisseur.

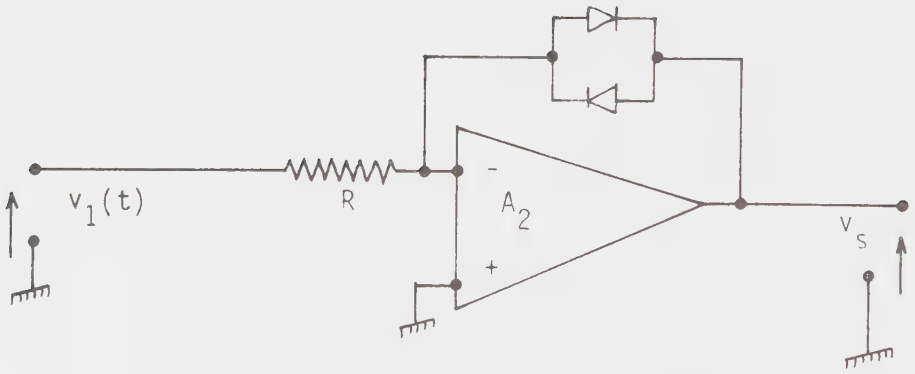


fig. 5.7 - Amplificateur à réponse logarithmique.

- D densité optique
- I_o lumière incidente avant l'irradiation de la solution
- I(t) lumière incidente au temps t après l'irradiation
- ε_λ coefficient d'absorption moléculaire à la longueur d'onde considérée ($mole^{-1}.1.cm^{-1}$)
- {A} concentration en produit A au temps t ($mole.1.^{-1}$)
- 1 épaisseur de la cuve traversée (cm)

En particulier au temps t = o, on peut écrire :

$$D = D_o = \log_{10} \frac{I_o}{I_m} = \varepsilon_\lambda \, a.1$$

avec :

$I_m = (I(t))_{t = o^+}$ minimum de lumière incidente (fig.5.5.)

a = concentration maximale de produit

On en déduit :

$$\frac{\{A\}}{a} = \frac{D}{D_o} = \frac{\log \frac{I_o}{I(t)}}{\log \frac{I_o}{I_m}} \qquad (I)$$

Pour exploiter cette relation, on a recours au montage schématisé sur la figure 5.6.

Avant l'irradiation (t < o), l'inverseur est en position (a). L'adapteur fournit alors une tension C.I(o) indépendante du temps. La tension de sortie de l'amplificateur logarithmique, comme a il été établi au chapitre III, est :

$$V_{o_{mV}} = - 26 \text{ m Log } \frac{v_1}{RI_S} = - 26 \text{ m Log } \frac{CI_O}{RI_S}$$

Cette tension est mise en mémoire et appliquée à l'une des deux entrées d'un montage sommateur. L'autre entrée qui reçoit le signal issu de l'amplificateur logarithmique changé de signe annule donc le signal mis en mémoire et pour t < o, la tension de sortie du sommateur est $v_2 = o$.

Pendant et après l'irradiation (t > o), l'inverseur est en b. Le signal appliqué à l'entrée du sommateur reliée à la mémoire garde la valeur v_o précédente, mais l'autre entrée alimentée à travers l'amplificateur logarithmique et l'inverseur par le signal CI(t) élaboré par l'adapteur est maintenant :

$$v = 26\ m\ \text{Log}\ \frac{CI(t)}{RI_S}$$

Dans ces conditions, le signal à la sortie du sommateur a pour expression, pour t > o :

$$v_2(t) = -\ 26\ m\ \text{Log}\ \frac{I(t)}{I_o}$$

Son amplitude est donc proportionnelle à chaque instant à la densité optique et par suite à la concentration des produits responsables de l'absorption.

a) L'étage à réponse logarithmique (fig.5.7.)

Nous avons étudié ce montage au chapitre II où nous avons établi que la tension de sortie v_o d'un tel étage s'écrit :

$$v_{s_{mV}} = -\ m\ 26\ \text{Log}\ \frac{v_1(t)}{RI_S} \qquad \frac{v_1(t) > o}{}$$

Détermination de m

"m" est une constante et ne dépend que des diodes ou des transistors montés en diodes, utilisés. Pour vérifier le caractère logarithmique de la réponse et déterminer la valeur de m, nous avons relevé les variations de la tension de sortie v_s du montage en fonction de la tension d'entrée $V_1(t)$ pour différentes valeurs de R.

Nous donnons à titre d'exemple deux tableaux de mesures pour R = 220 kΩ et R = 2,2 MΩ.

$V_{l_{mV}}$	10,2	59	97	315	470	7000
$V_{s_{mV}}$	- 160	- 250	- 280	- 340	- 360	- 500

TABLEAU 5.1.: Variation de $V_s = F(v_l)$ d'un étage logarithmique pour R = 220 kΩ.

$V_{l_{mV}}$	84	170	370	840	1500	3380	7500
$V_{s_{mV}}$	- 150	- 190	- 230	- 270	- 300	- 340	- 380

TABLEAU 5.2: Variation de $v_o = F(v_l)$ d'un étage à réponse logarithmique pour R = 2,2 MΩ.

On voit immédiatement que les droites sont parallèles (fig.5.8), la pente de ces droites donne :

$$m \simeq 2$$

d'où l'expression de v_s :

$$v_{s_{mV}} \simeq - 52 \text{ Log } \frac{v_l(t)}{RI_S}$$

Afin d'obtenir une variation suffisante de v_s, sans risquer d'atteindre la partie linéaire de la caractéristique i en fonction de v de la diode (zone 3 de la figure 3.11.), nous avons choisi la valeur de R à 220 kΩ qui permet de faire varier $v_l(t)$ de 10 mV à 10 V (fig.5.8.)

b) Le circuit de mémoire analogique (fig.5.9.)

Le commutateur I_3 est normalement sur la position "ATTENTE", le condensateur se charge ainsi à travers r à la tension (en mV) :

$$- 52 \text{ Log } \frac{v_{10}}{RI_S}$$

avec une constante de temps de une seconde :

$r = 100\ \Omega$; $c = 10^4\ \mu F$

$rc = 1$ seconde

La tension de sortie de l'amplificateur A_3 monté en étage suiveur de gain G_3 réglable par le potentiomètre P_3 est :

$$V'_{mV} = - 52\, G_3 \text{ Log } \frac{v_{10}}{RI_S} \text{ ; avec } 2 \leqslant G_3 \leqslant 2{,}33$$

Lorsque le commutateur I_3 est placé sur la position "CALCUL", le condensateur ne peut se décharger qu'à travers l'impédance d'entrée du montage suiveur, cette impédance d'entrée est très grande, et à travers sa propre résistance de fuite.

La constante de temps RC fixant la vitesse de décharge du condensateur est ainsi de plusieurs heures et constitue une mémoire suffisante pour l'étude des cinétiques de plusieurs secondes de durée demi-amplitude : RC > 24 heures pour v' ⩽ 1 volt.

c) Détermination de $\text{Log } \frac{v_{10}}{v_1(t)}$ *(fig.5.10)*

La tension issue de l'amplificateur A_2 à réponse logarithmique est dirigée vers la mémoire comme nous venons de le voir et vers l'entrée de l'amplificateur A_4 monté en inverseur de gain -2,2.

La tension de sortie de la mémoire dont le gain est réglé à 2,2 comme celui de A_4 est appliquée à l'entrée du montage sommateur A_5 de gain -10; la tension sortie de A_4 est aussi appliquée à l'entrée de l'additionneur A_5.

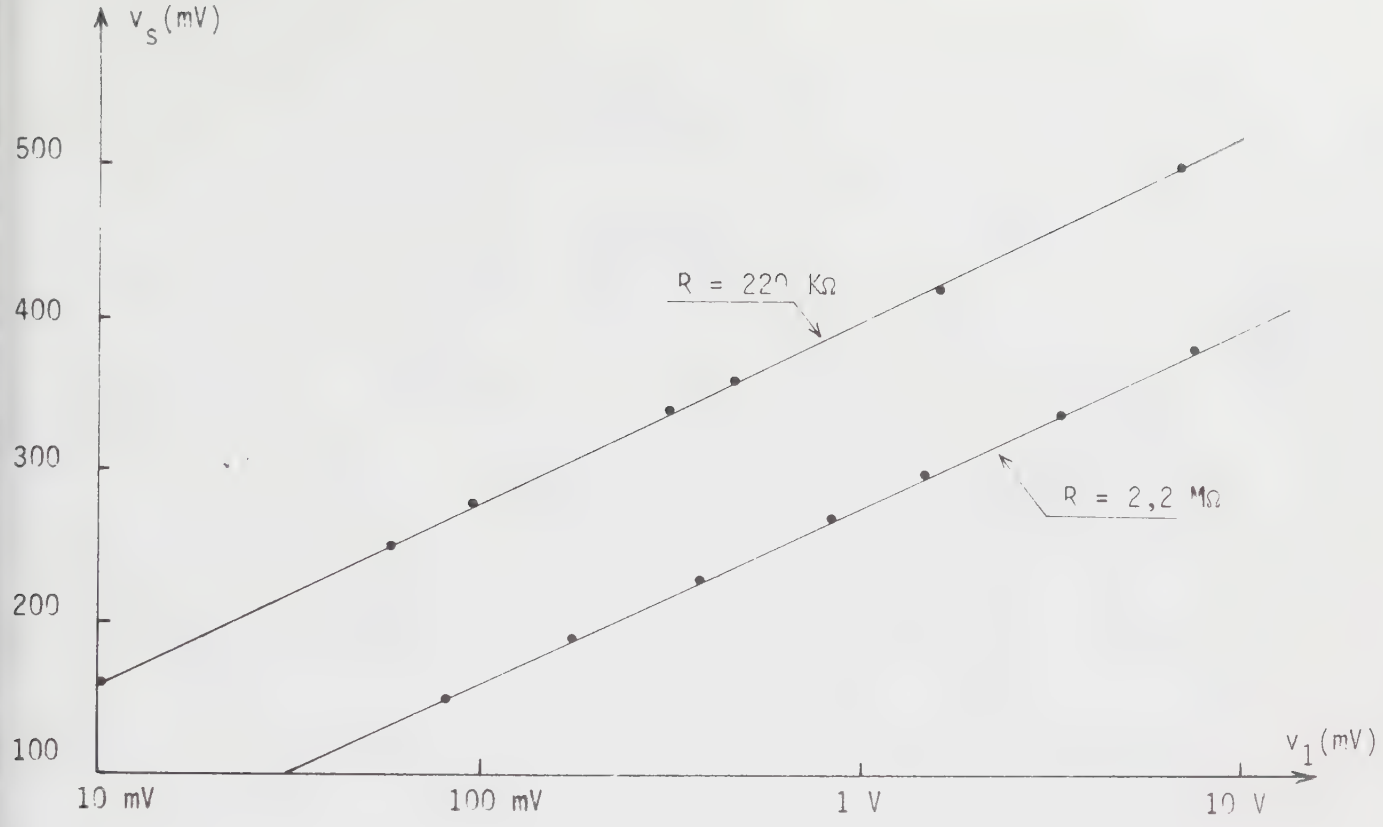


Fig. 5.8 - Caractéristique de l'amplificateur A_7 à réponse logarithmique :

$$v_{s_{mV}} = 52_{mV} \quad \text{Log} \frac{v_1}{RIS}$$

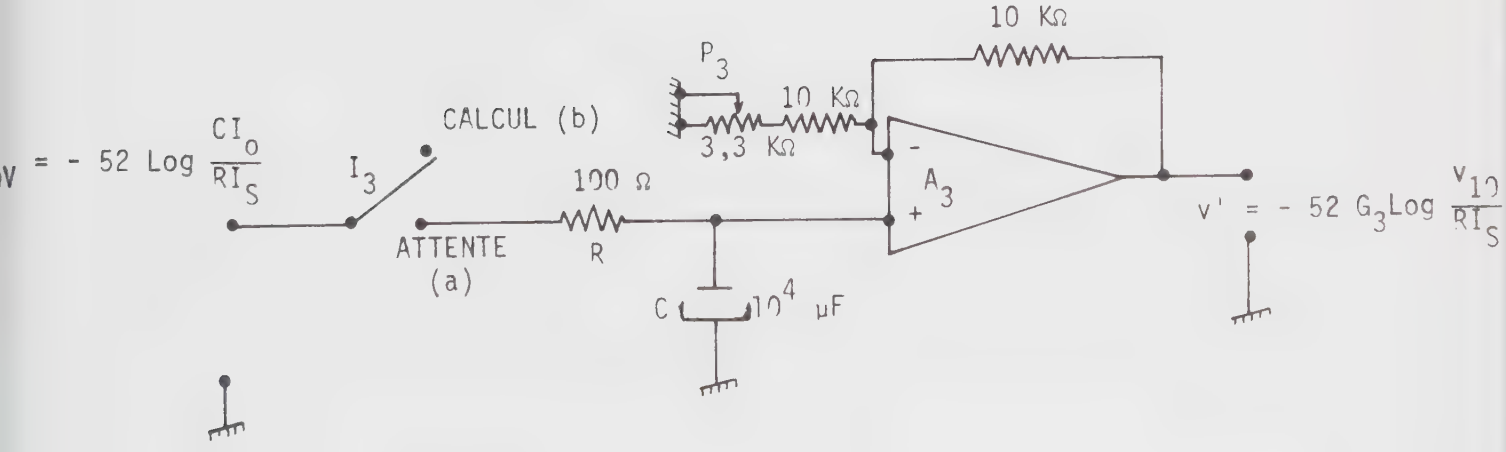


Fig. 5.9 - Schéma de réalisation de la mémoire.

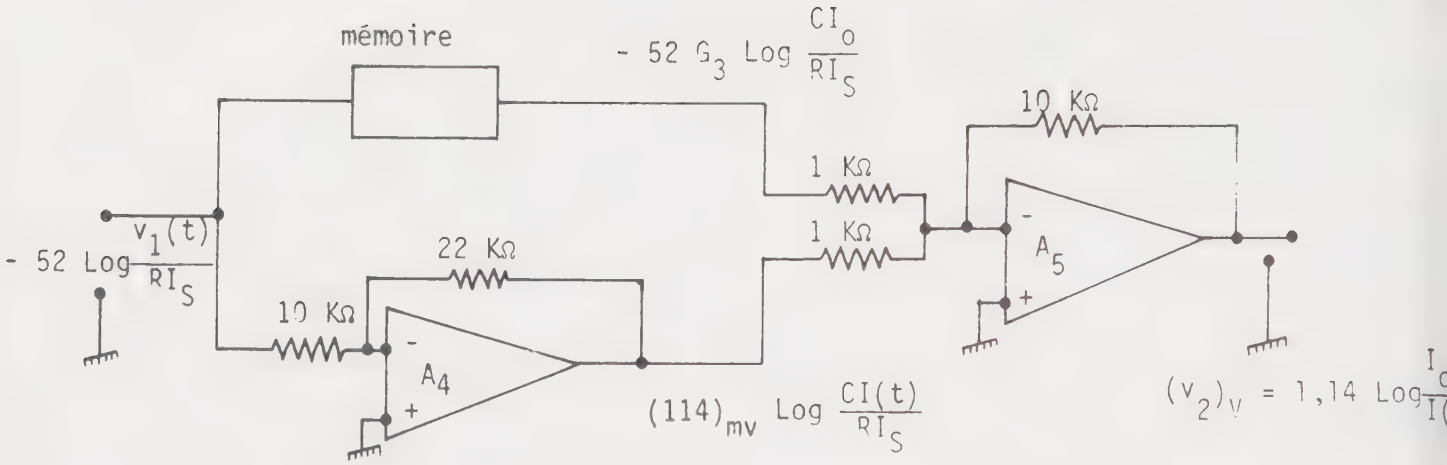


Fig. 5.10 - Montage utilisé pour réaliser : $\text{Log}_n \frac{v_{10}}{v_1(t)}$

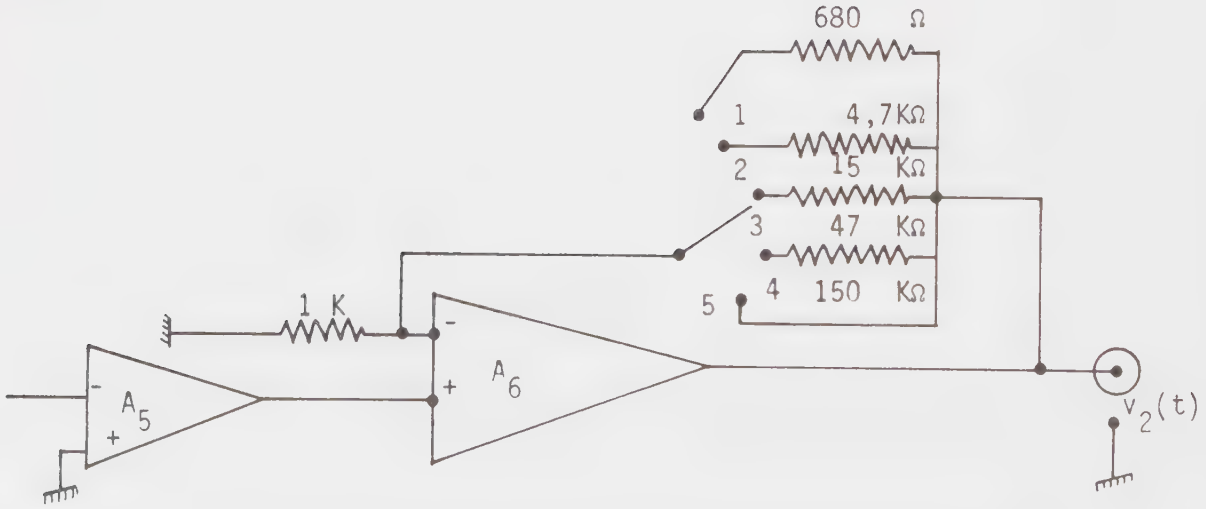


Fig. 5.11 - Montage à gain réglable de sortie du convertisseur.

A la sortie de A_5, nous avons :

$$1140 \text{ Log } \frac{V_{10}}{RI_S} - 1140 \text{ Log } \frac{V_1(t)}{RI_S} = 1140 \text{ Log } \frac{V_{10}}{V_1(t)} \text{ mV}$$

ou

$$1,14 \text{ Log } \frac{I_o}{I(t)} \text{ volts}$$

Comme nous l'avions déjà indiqué, sur la position "ATTENTE", $t < o$, la tension v_2 est nulle : les deux tensions de signe contraire appliquées au sommateur étant alors égales, ceci permet d'ajuster le gain de A_3 à la même valeur absolue que celui de A_4 en réglant la tension de sortie de A_6 à zéro.

d) Montage à gain réglable permettant de maintenir la tension de sortie du convertisseur à un niveau suffisant (fig.5.11)

La tension de sortie de A_6, c'est-à-dire du convertisseur, est destinée à commander l'entrée du calculateur. La technique utilisée pour déterminer l'ordre d'une réaction par le calculateur nécessite l'emploi d'amplificateurs à réponse logarithmique qui exigent pour fonctionner correctement des tensions d'entrée comprises entre une dizaine de millivolts et quelques volts.

Pour utiliser le calculateur dans les conditions optimums, il est important d'obtenir à la sortie du convertisseur des tensions ($V_2(t)$) d'amplitudes maximums de quelques volts.

Le gain de A_6 est variable de 1,7 à 151 (G_6 = 1,7; 5,7; 16; 48; 151) (fig.5.11.), ce qui permet de maintenir l'amplitude de $v_2(t)$ comprise entre 1,7 et 10 volts pour des absorptions de lumière par la solution irradiée comprise entre 1% et 99% ou ce qui revient au même des variations de $\frac{V_{10}}{V_{1_m}}$ (V_{1_m} valeur minimum de $V_1(t)$ (fig.5.6.) comprises entre 1,01 et 100).

Pour conclure, montrons que la tension de sortie $v_2(t)$ du convertisseur est liée de façon simple à l'évolution au cours du temps des produits absorbants.

L'expression générale de $v_2(t)$ est :

$$v_2(t) = - K \text{ Log } \frac{I_o}{I(t)}$$

Soit V_{2_m} la valeur de $v_2(t)$ à l'instant $t = o^+$ aussitôt après l'irradiation. A cet instant l'intensité lumineuse est $I(o^+)$ que nous avons désigné précédemment par I_m donc :

$$v_{2_m} = - K \text{ Log } \frac{I_o}{I_m}$$

En faisant le quotient membre à membre des deux relations ci-dessus, et en utilisant l'expression (I) page 93 :

$$\frac{v_2(t)}{v_{2_m}} = \frac{\text{Log } \dfrac{I_o}{I(t)}}{\text{Log } \dfrac{I_o}{I_m}} = \frac{\{A\}}{a}$$

soit

$$\boxed{v_2(t) = v_{2_M} \frac{\{A\}}{a}}$$

où la valeur de v_{2M} peut être ajustée pour assurer un fonctionnement correct du calculateur.

- $\{A\}$: concentration instantanée en produit transitoire
- a : concentration maximum en produit transitoire
- V_{2M} : tension réglable suivant l'importance de la variation de l'absorption de lumière par la solution irradiée et constante pour une manipulation donnée.

5.3. Le calculateur

5.3.1. *Généralités*

Le calculateur effectue quelques opérations analogiques simples sur le signal issu du convertisseur, ou éventuellement du simulateur, signal traduisant la disparition d'un réactif au cours d'une réaction, ceci dans le but de déterminer l'ordre de la réaction, c'est-à-dire l'exposant n dans l'équation différentielle :

$$\frac{d\{A\}}{dt} = - k\{A\}^n$$

gouvernant l'évolution de la concentration en fonction du temps.

La méthode générale consiste à faire apparaître un tracé rectiligne sur l'écran d'un oscilloscope ou d'un enregistreur XY.

Il y a deux méthodes de mesure possibles :

a) la première valable quel que soit l'exposant n consiste à traduire analogiquement l'équation :

$$\text{Log } \frac{d\{A\}}{dt} = \text{Log } k + n \text{ Log } \{A\}$$

En attaquant la voie Y de l'enregistreur par le signal proportionnel à $\text{Log } \frac{d\{A\}}{dt}$ et la voie X par le signal proportionnel à $\text{Log } \{A\}$, on doit observer une droite de pente égale à n. C'est la méthode différentielle.

Cette méthode, qui possède l'avantage de fournir la valeur de n dans tous les cas même si l'ordre de la réaction est fractionnaire a l'inconvénient d'introduire une opération de dérivation parfois délicate à réaliser par voie analogique, surtout si le signal à analyser est perturbé par des parasites. Quand le signal traité est issu du simulateur, l'opérateur dispose directement de la dérivée du signal engendrée par le simulateur lui-même et l'opération de dérivation est inutile.

Il suffit donc d'appliquer le signal extérieur correspondant à la cinétique étudiée à l'entrée $v_2(t)$ du calculateur et la dérivée de ce signal à l'entrée de l'étage logarithmique donnant la sortie C (fig.5.12).

Le calculateur comporte, dans ce cas, simplement deux étages logarithmiques identiques.

b) Dans les cas les plus importants en pratique et les plus fréquemment rencontrés qui correspondent à n = 1 ou n= 2, nous avons prévu un traitement du signal qui évite aussi l'emploi de l'opération de dérivation.

- Si la réaction est du premier ordre, n = 1, l'intégration de l'équation de vitesse donne :

$$\frac{v_2}{v_{2M}} = \frac{\{A\}}{a} = e^{-kt} \quad \text{(réf. planche 2.1.)}$$

La solution est alors très simple, il suffit de prélever en B le signal appliqué sur la voie Y de l'oscilloscope, le signal sur la voie X étant la base de temps pour obtenir une trace linéaire; c'est la "méthode d'intégration".

- Si la réaction est du deuxième ordre, nous avons :

$$\frac{\{A\}}{a} = \frac{1}{1 + akt} = \frac{v_2}{v_{2M}}$$

Dans ce cas, une droite peut être engendrée si le signal appliqué à la voie Y de l'oscilloscope est prélevé en B, et si la voie X reçoit le signal issu de D c'est-à-dire après l'intégration du signal $v_2(t)$. C'est une méthode que nous proposons.

En effet, pour une réaction de second ordre, l'intégration du signal $v_2(t)$ donne :

$$X = - k_1 \int_o^t v_2(t)\, dt = - K_2 \text{ Log } (1 + akt)$$

alors que la sortie de l'amplificateur logarithmique est :

$$Y = K_3 \text{ Log } (1 + akt) - K_4$$

L'élimination de t entre ces deux relations conduit bien à une relation linéaire entre X et Y qui se traduit par l'apparition d'une droite sur l'enregistreur.

5.3.2. *Résolution analogique de l'opération logarithmique* $Log\ v_2(t)$ (fig.5.13)

Le schéma de résolution est donné en annexe planche 5.2. La tension de sortie du convertisseur $v_2(t)$ ou le signal issu du simulateur commande un étage à réponse logarithmique A_7. La tension de sortie de A_7 est amplifiée par le montage suiveur A_8 de gain 10 dont la tension de sortie commande l'étage A_9 de gain -2 à travers un dispositif présentant un seuil de 1,25 volt, dispositif réalisé avec deux transistors. L'amplificateur logarithmique et l'amplificateur suiveur sont du même type que ceux utilisés dans la réalisation du convertisseur. Aussi l'expression de la tension v_{22} (fig.5.13) est :

$$v_{22} = 520\ \text{Log}\ \frac{v_2}{RI_S} \qquad (R = 220\ K\Omega)$$

Cependant la réponse de l'amplificateur A_7 n'est vraiment logarithmique que pour les valeurs de v_{21} supérieures à un certain seuil (réf.3.1.7.), ce qui justifie que la tension v_{22} issue de A_8 ne soit transmise à l'étage de sortie A_9 que pour les valeurs correspondant à une réponse correcte de l'amplificateur A_8 c'est le but du dispositif à seuil introduit. De plus, ce dispositif élimine les fluctuations assez importantes présentes à la sortie de l'étage logarithmique pour les faibles tensions d'entrée. Il suffit, par exemple, d'une variation de v_2 entre 0 et 10 mV pour obtenir une variation de v_{21} entre 0 et - 160 mV, ce qui ferait à la sortie une variation d'environ 3,2 volts, soit le tiers de la variation totale.

Dans de telles conditions, il est très difficile de maintenir le spot de l'oscilloscope à l'origine choisie ce qui est très gênant avec un oscilloscope à mémoire. Ceci justifie aussi l'utilisation d'un seuil dans la chaîne logarithmique.

Etude du circuit de seuil (fig.5.14)

Ce circuit est réalisé avec deux transistors de type différent :

T_1 - PNP (BC 251 B) et T_2 - NPN (BC 171 B)

ayant les mêmes caractéristiques

1) Pour les petites valeurs de V insuffisantes pour rendre conductrices les jonctions base émétteur des transistors T_1 et T_2 ceux-ci sont bloqués ou presque. On peut alors admettre que leur tension base collecteur est pratiquement nulle, car la résistance R de faible valeur n'est parcourue que par un courant de faible intensité. Dans ces conditions pour des transistors rigoureusement complémentaires

$$V = 2\,V_{BE}$$

$$I = I_e = I_S\,(e^{\frac{qV_{BE}}{kt}} - 1)$$

ou

$$I = I_S\,(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1)$$

Cette équation reste valable tant que v_{BE} a une valeur trop faible pour avoir une action notable sur le courant de base, soit jusqu'à 0,5V environ pour un transistor au silicium. Ainsi jusqu'à V = 1V, le courant I reste faible,

$$I(1V) \simeq 200 \quad I_S \simeq 0{,}2\ mA$$

2) Au contraire, si on cherche à rendre V très positif, les transistors se saturent rapidement et ainsi quel que soit le courant I, la tension V reste égale à la tension émetteur collecteur de T_1 saturé augmenté de la tension base émetteur de T_2 saturé, soit un peu plus de 1V dans le cas de transistors au silicium.

On peut ainsi prévoir une caractéristique I =F(V) ayant l'allure indiquée sur la figure 5. 15).

Le signal appliqué au calculateur pouvant être positif ou négatif, nous avons monté deux circuits tête bêche pour assurer le fonctionnement du montage quelle que soit la polarité de la tension de commande (planche 5.2.).

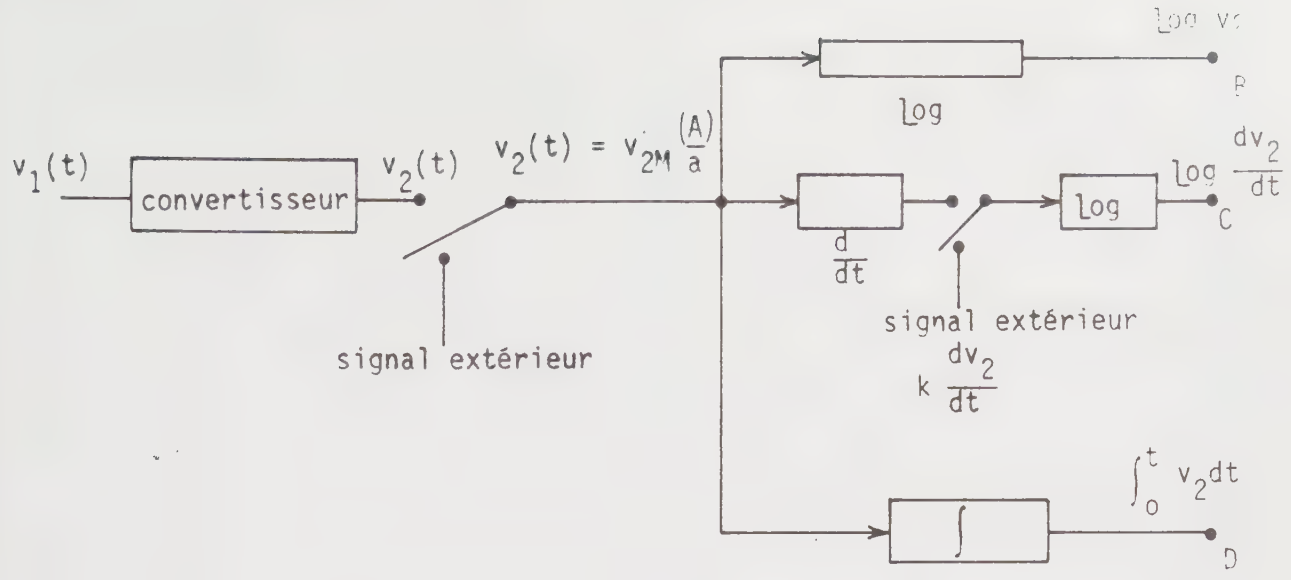


Fig. 5.12 - Schéma de principe du calculateur.

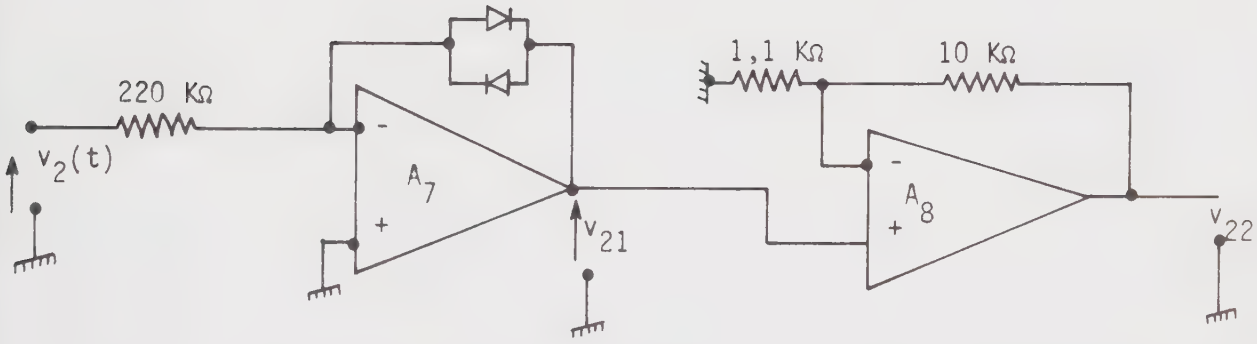


fig. 5.13 - Etage à réponse logarithmique (A_7) et amplificateur suiveur (A_8).

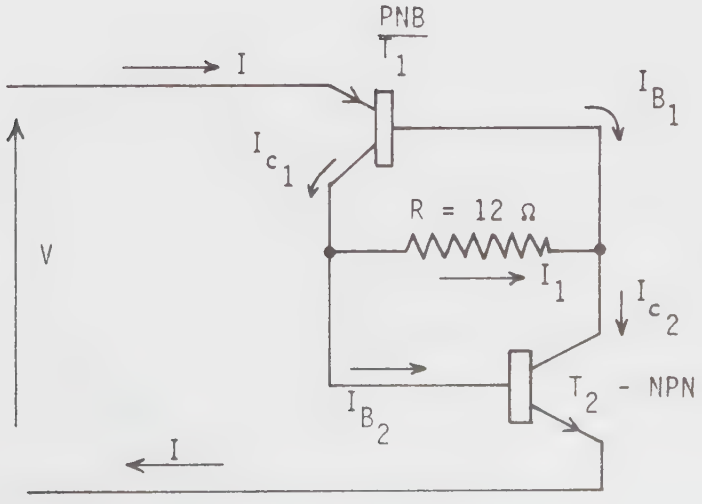


Fig. 5.14 - Schéma du seuil utilisé.

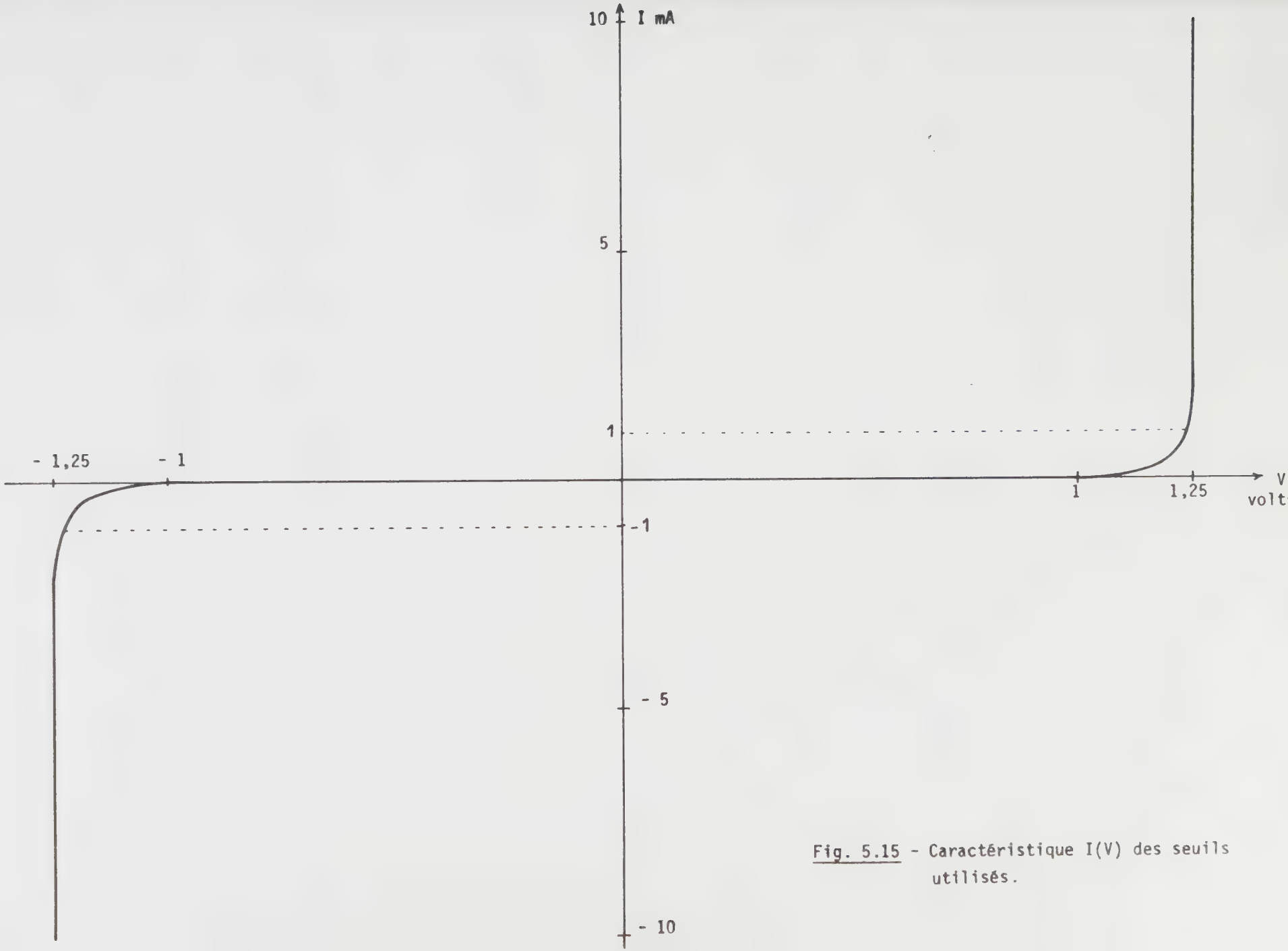


Fig. 5.15 - Caractéristique I(V) des seuils utilisés.

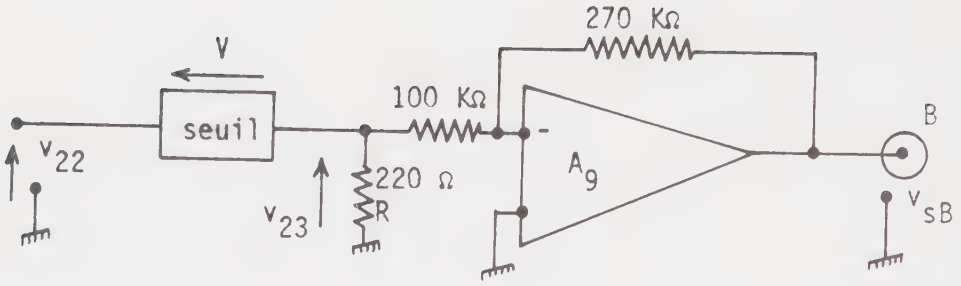


fig. 5.16 - Etage de sortie de A_9 ou sortie B du calculateur.

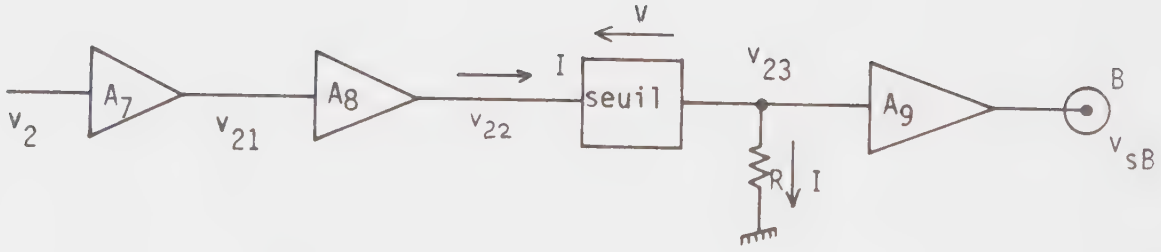


Fig.5.17 - Schéma de principe du montage logarithmique.

Le relevé de la caractéristique I(V) des circuits de seuil, fait dans les conditions normales d'utilisation, a donné les résultats ci-dessous (tableau 5.3.) avec la résistance R = 12 Ω déterminée expérimentalement pour obtenir la meilleure réponse :

I	25	10	8	6	5	3	2	1	0,5	0,25	mA
V	1,25	1,25	1,25	1,25	1,26	1,26	1,25	1,24	1,21	1,17	volt

après inversion de polarité :

I	25	10	8	6	5	4	3	2	1	0,5	0,3	0,1	mA
V	1,25	1,25	1,25	1,25	1,26	1,26	1,26	1,25	1,24	1,2	1,18	1,12	volt

TABLEAU 5.3. : Caractéristique I(V) du seuil
La courbe correspondant à ces mesures est donnée fig.5.15.

L'étage de sortie A_9 (fig.5.16)

La tension issue de A_8 commande l'étage de sortie A_9 monté en étage inverseur de gain - 2,7 à travers le circuit de seuil. La tension d'entrée de A_9 correspond à celle de sortie de A_8 moins la chute de potentiel V = 1,25 V dans le circuit de seuil.

La détermination de l'ordre de la réaction étant toujours faite à partir d'une tension décroissante en valeur absolue, nous allons analyser les variations de la tension de sortie du calculateur en $B(v_{sB})$ quand la tension d'entrée $v_2(t)$ décroît de la valeur maximum V_{2M} à la valeur minimum admise V_{2m}.

Détermination des caractéristiques du montage donnant $v_{sB}(t)$ en fonction de $v_2(t)$

La tension de sortie v_{sB} s'exprime en fonction de v_{23} :

$$v_{sB} = - 2,7\ v_{23} \quad \text{(fig.5.16 et 5.17)}$$

or, en appelant V la chute de potentiel introduite par le circuit de seuil et R la résistance de charge du seuil (R = 220 Ω), nous avons :

$$v_{23} = v_{22} - V = RI$$

avec

$$I = F(V) \quad \text{(fig.5.15)}$$

La particularité du seuil étant de conserver à ses bornes une tension constante de 1,25 ± 0,01 volt pour les débits I supérieurs à 1 mA, on peut donc écrire :

$$v_{sB} = 2,7\left[\left(V_{22}\right) - V\right] ; \begin{cases} \left(v_{22}\right) \geqslant 1,47\ V \\ I \geqslant 1\ mA \end{cases}$$

soit finalement pour les valeurs de I supérieures à 1 mA :

$$\boxed{v_{sB} = (1,40\ \text{Log}\ \frac{v_2}{RI_S}) - (3,4 \pm 0,27)}$$

avec

v_{22} tension de sortie de A_8 : fig.5.17.

$$v_{22} = - 0,52\ \text{Log}\ \frac{v_2}{RI_S}\ \text{volts} = 10\ v_{21}$$

Le premier terme de l'expression de v_{sB} correspond à la valeur que l'on obtiendrait en B sans le seuil et le deuxième terme à l'effet du seuil ramené à la sortie.

Limites d'utilisation du montage

La valeur minimum de la tension de sortie pour I = 1 mA et la valeur maximum pour la valeur crête de la tension de commande $V_{2M}=V_{20}$ correspondent aux limites d'utilisation du montage.

Valeur maximum de V_{sBM}

La valeur maximum de la tension d'entrée peut atteindre 11,4 volts si on applique au calculateur la tention {A} = a-x ou {B} = b-x issue du simulateur de réactions chimiques; elle reste par contre inférieure à 10 volts à la sortie du convertisseur. Dans le cas limite (11,4 volts) la tension de sortie maximum V_{sBM} a pour valeur :

$$(1) \quad V_{sBM_{volts}} = (1{,}40 \text{ Log } \frac{11{,}4}{RI_S}) - 3{,}4$$

or d'après le tableau de mesure 5.3 page 103, nous avons :

$$v_2 = 7 \text{ volts} \Longrightarrow v_{22} = -5 \text{ volts} \Longrightarrow v_{23} = -3{,}75 \text{ volts}$$

soit

$$v_{sB} = 2{,}7 \times 3{,}75 = 10{,}1 \text{ volts qui s'écrit :}$$

$$(2) \quad 10{,}1 = (1{,}40 \text{ Log } \frac{7}{RI_S}) - 3{,}4$$

en faisant la différence des expressions (1) et (2) :

$$\frac{V_{sBM} - 10{,}1}{1{,}40} = \text{Log } \frac{11{,}4}{7} = 0{,}5$$

d'où finalement

$$\boxed{V_{sBM} = 10{,}8 \text{ volts}}$$

Valeur minimum de $v_{sB}(V_{sBm})$

La valeur minimum de v_{sB} est celle correspondant à I = 1 mA tel que V = 1,25 ± 0,01 volt.

or,

$$I = 1 \text{ mA} \Longrightarrow v_{23} = R_{eq}\, I \text{; avec}$$

"Req" résistance équivalente à R = 220 Ω en parallèle sur la résistance d'entrée du montage inverseur A_9 qui vaut 100 KΩ.

soit

$$Req = R = 220\ \Omega$$

$$v_{23m} = - 0,22 \text{ volt}$$

Le gain de A_9 étant - 2,7, nous obtenons pour V_{sBm}

$$\boxed{V_{sBm} \simeq 0,6 \text{ volt}}$$

A cette valeur minimum de v_{sB} correspond à l'entrée la valeur minimum de v_2 acceptable pour obtenir à la sortie une tension proportionnelle au logarithme de celle appliquée à l'entrée.

Valeur minimum de $v_2(V_{2m})$

$$v_{sB} = (1,4 \text{ Log } \frac{v_2}{RI_S}) - 3,4$$

soit pour $v_{sB} = 0,6$ volt :

1) $$0,6 = (1,4 \text{ Log } \frac{V_{2m}}{RI_S}) - 3,4$$

or, nous avons pour $v_2 = 59$ mV

$$v_{22} = - 2,5 \text{ volts} \Longrightarrow v_{23} = - 1,25 \text{ volt}$$

soit

$$v_{sB} = 3,4 \text{ volts}$$

2) $$3,4 = (1,40 \text{ Log } \frac{59}{RI_S}) - 3,4$$

en retranchant les expressions (2) et (1) :

$$2,8 = 1,40 \text{ Log } \frac{59}{V_{2m}}$$

on en déduit :

$$\boxed{V_{2m} \simeq 8 \text{ mV}}$$

Pour les variations de v_2 à l'entrée de :

$$\boxed{8 \text{ mV à } 11,4 \text{ volts}}$$

la tension de sortie varie de :

$$\boxed{0,6 \text{ à } 10,8 \text{ volts}}$$

Remarques

1. La variation logarithmique de la sortie est assurée sur plus de 3 décades, plus précisément pour des variations de v_2 dans un rapport 1 à 1425.

2. La variation de l'amplitude de la sortie est imposée par l'oscilloscope de mesure, le gain de l'amplificateur X étant 1 (1 volt/div).

3. Le seuil permet de supprimer la partie non logarithmique de la réponse qui est très sensible au bruit et de ramener le niveau de la tension de sortie à une valeur faible 0,6 volt au lieu de 4 volts. Par contre, il présente l'inconvénient d'entraîner une incertitude relative importante pour les faibles valeurs de v_{sB}.

4. Il est facile de compenser la valeur minimum de v_{sB} (v_{sB} = 0,6 volt) au niveau de l'amplificateur A_9 de sortie. Néanmoins, comme nous travaillons sur des variations importantes de l'amplitude de la tension d'entrée, ceci n'est pas gênant en pratique et la compensation n'a pas été réalisée.

Précision de l'ensemble à réponse logarithmique à température constante

$$v_{sB} = (1,4 \text{ Log } \frac{v_2}{RI_S}) - 2,7V$$

soit en différentiant et en passant à l'incertitude absolue sur la valeur de v_{sB} :

$$\boxed{\left|\Delta v_{sB}\right| = 1,4 \left|\frac{\Delta v_2}{v_2}\right| + 2,7 \left|\Delta V\right|}$$

avec :

$\left|\Delta V\right|$ - incertitude absolue sur la valeur de V aux bornes du montage à seuil ($\Delta V = 0,1$ volt)

$1,4\left|\frac{\Delta v_2}{v_2}\right|$ - incertitude absolue sur la mesure de v_{sB} sans le montage à seuil.

Nous avons vu que v_2, tension à l'entrée de l'étage A_7 peut s'écrire (réf. 3.1.6, page 55 et fig.5.17).

$$v_2 = 2 RI_S \text{ sh } \frac{q v_{21}}{mkT}$$

avec :

R - résistance placée à l'entrée de A_7.

Dans l'expression de v_2 en négligeant $e^{-\frac{q v_{21}}{mkT}}$ devant son inverse $e^{\frac{q v_{21}}{mkT}}$ on commet une erreur :

$$\Delta v_2 = RI_S \; e^{-\frac{q v_{21}}{mkT}}$$

soit $$\frac{\Delta v_2}{v_2} = e^{-\frac{2q v_{21}}{mkT}} \qquad \frac{\Delta v_2}{v_2} = e^{-\frac{v_{21}}{26}}$$

pour :

. T = 300°K

. Deux diodes au silicium montées tête-bêche dans l'étage A_7

. v_{21} exprimé en millivolt (entrée de A_7)

d'où l'incertitude relative sur la réponse logarithmique du montage utilisé.

$$\boxed{\left|\frac{\Delta v_{sB}}{v_{sB}}\right| = \frac{1,4\left|\frac{\Delta v_2}{v_2}\right| + 0,027}{v_{sB}}}$$

Limite supérieure de l'incertitude relative de la réponse logarithmique

La limite supérieure correspond aux valeurs faibles de v_2 et v_{sB}

$v_2 = 8$ mV $\qquad v_{21} = 146$ mV

soit :

$$\boxed{\frac{\Delta v_{sB}}{v_{sBm}} \simeq 5{,}3\% \text{ avec seuil}} \quad : \quad (v_{sBm} \simeq 0{,}6 \text{ V})$$

et

$$\boxed{\frac{\Delta v_{sB}}{v_{sBm}} \simeq 0{,}8\% \text{ sans seuil}} \quad ; \quad (V_{sBm} \simeq 4 \text{ volts})$$

Limite inférieure de l'incertitude relative sur la réponse logarithmique

Elle est obtenue pour la valeur maximum de $v_{sB}(V_{sBM})$;

$\frac{\Delta v_2}{v_2}$ est négligeable, donc sans seuil, l'incertitude est négligeable, en effet :

$$v_2 = 11{,}4 \text{ volts} \Longrightarrow v_{21} = 526 \text{ mV}$$

soit

$$\frac{\Delta v_2}{v_2} = e^{-20} \simeq 4.10^{-12}$$

De même, le courant i dans la diode est :

$$i = \frac{11{,}4}{220.10^3} \simeq 50 \ \mu A$$ ce qui entraîne une résistance dynamique de la diode :

$$10 \ K\Omega >> r = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$ zone 3 (fig.3.6); $r \simeq 0{,}2\Omega$

L'incertitude dans ce cas ne dépend donc que du montage à seuil et :

$$\boxed{\frac{\Delta v_{sB}}{V_{sBM}} \simeq 0{,}25\%}$$

Le tableau ci-dessous et la figure 5.18 correspondent au relevé expérimental de v_{sB} en fonction de v_2. La légère différence avec les calculs ci-dessus provient du gain de l'amplificateur de sortie A_9 qui vaut 2,8 au lieu de 2,7; en pratique, ceci est sans importance et le gain n'a pas été compensé.

v_2	10^{-2}	2.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}	0,5	1	2	5	10	volts
v_{sB}	1	2	3,3	4,4	6,7	7,7	8,7	10	11	volts

Tableau 5.4. : Relevé de la réponse du montage logarithmique $v_{sB} = f(v_2)$.

Bien que l'incertitude relative soit de 5,3% pour une différence de potentiel de 8 mV à l'entrée (v_2), on montre aisément qu'elle n'est plus que de 2% pour v_2 = 10 mV et de l'ordre de 1,5% pour v_2 = 20 mV.

Au temps t = o, la tension v_2 appliquée au calculateur prend sa valeur crête, généralement supérieure à 2 volts; l'incertitude relative est donc inférieure à 1,5% sur plus de 2 modules, c'est-à-dire que la réponse logarithmique est très bonne sur plus de 99% de la variation de v_2 dans les conditions normales d'utilisation.

5.3.3. *Réalisation de l'opération Log $\frac{dv_2}{dt}$ sortie C du calculateur (fig.5.19 et planche 5.2.)*

L'étage d'entrée est un montage dérivateur et permet d'obtenir à sa sortie :

$v'_2 = RC \frac{dv_2}{dt}$ pour des valeurs de RC variables de 10 microsecondes à 90 secondes. Comme la tension d'entrée positive v_2 est toujours décroissante, le signe de la tension de sortie v'_2 de l'étage dérivateur sera également positif.

La tension v'_2 commande l'étage logarithmique identique à celui que nous venons d'étudier ce qui permet d'écrire l'expression de la tension de sortie en C du calculateur :

$$v_{sC} = (1,4 \text{ Log } \frac{v'_2}{RI_S}) - 3,4 \text{ volts}$$

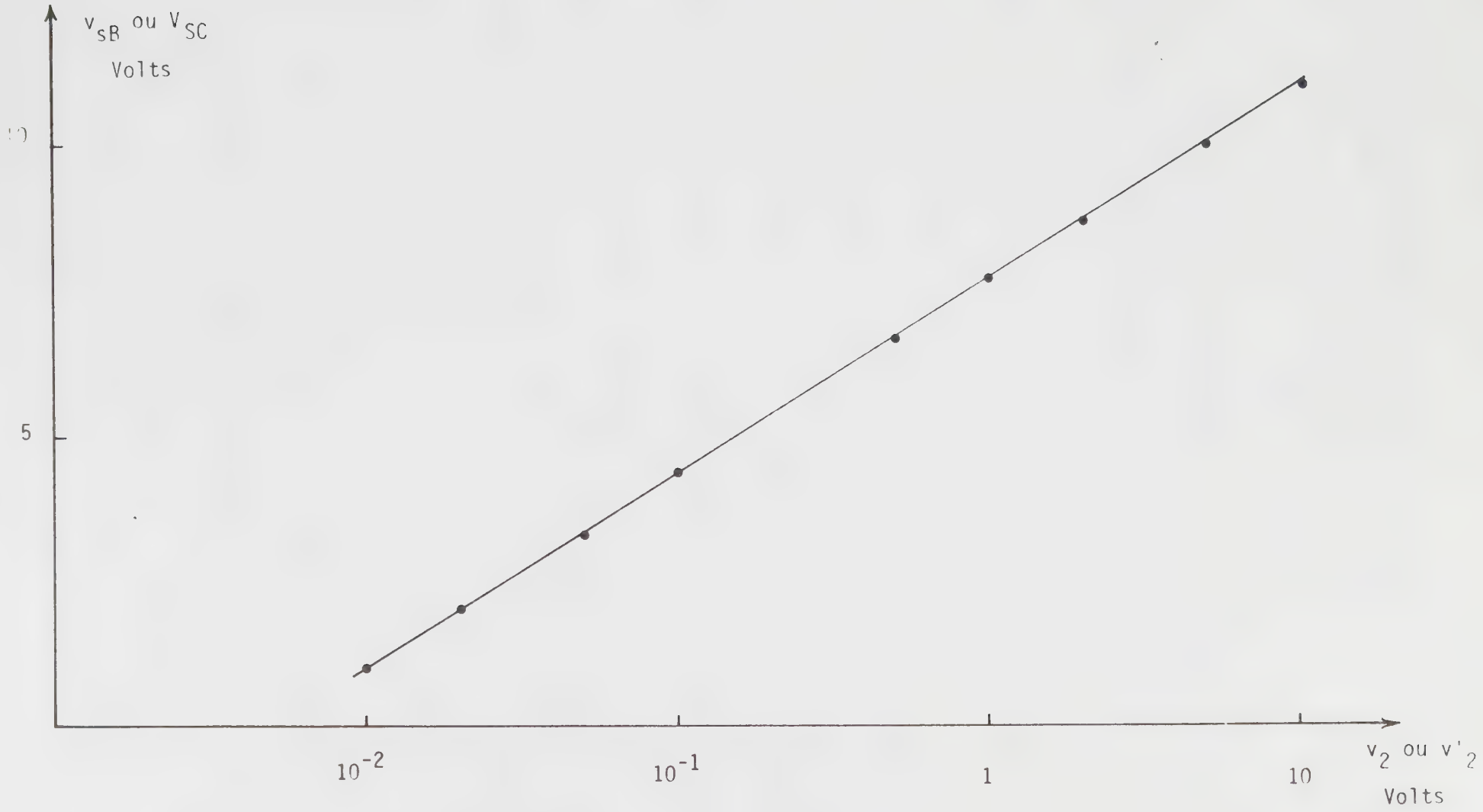


Fig. 5.18 - Réponse du montage logarithmique $v_{sB} = f(v_2)$ et $v_{SC} = f(v'_2)$.

Pour obtenir une plage de variation suffisante de v_{sC}, il faudra maintenir la valeur crête de $v'_2 (V'_{2M})$ à l'entrée de l'étage logarithmique de l'ordre de quelques volts comme V_{2M} (fig.5.18) - v_2 devient v'_2).

$$\text{Or,} \quad v'_2 = - RC \frac{dv_2}{dt}$$

peut s'écrire en fonction de v_2 et de la durée demi-amplitude $t_{1/2}$ de v_2.

L'équation différentielle gouvernant l'évolution du réactif A en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{d\{A\}}{dt} = - k\{A\}^n \quad \text{(cf. chapitre II et planche 2.1)}$$

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1} t_{1/2}}$$

avec n : ordre de la réaction

k : constante de vitesse

L'expression de $\frac{d\{A\}}{dt}$ devient :

$$\frac{d\{A\}}{dt} = - \frac{(2^{n-1}-1)a}{(n-1)t_{1/2}} \left(\frac{\{A\}}{a}\right)^n$$

ou encore

$$\frac{\{A\}}{a} = \frac{v_2}{V_{2M}}$$

$$\frac{d\{A\}}{dt} = \frac{a}{V_{2M}} \cdot \frac{dv_2}{dt}$$

Nous obtenons finalement l'expression de v'_2 en fonction de v_2 :

$$\boxed{v'_2 = \frac{2^{n-1}-1}{n-1} \cdot \frac{RC}{t_{1/2}} V_{2M} \left(\frac{v_2}{V_{2M}}\right)^n}$$

$t = o \Longrightarrow v_2 = V_{2M}$ et l'amplitude maximum de v'_2 a pour expression :

$$V'_{2M} = \frac{2^{n-1}-1}{n-1} \cdot \frac{RC}{t_{1/2}} V_{2M}$$

Les tensions v'_2 et v_2 commandent des montages à réponse logarithmique identiques; il est donc nécessaire de maintenir l'amplitude de V'_{2M} dans la même gamme que celle de V_{2M} (2 à 11,4 volts) quel que soit l'ordre n de la réaction.

Dans les cas particuliers : n = o, ½, 1, ³/₂ et 2, les valeurs de V'_{2M} s'écrivent :

$$n = o \Longrightarrow V'_{2M} = 0,5 \frac{RC}{t_{1/2}} V_{2M}$$

$$n = \tfrac{1}{2} \Longrightarrow V'_{2M} = 0,6 \quad " \quad "$$

$$n = 1 \Longrightarrow V'_{2M} = 0,7 \quad " \quad "$$

$$n = \tfrac{3}{2} \Longrightarrow V'_{2M} = 0,828 \quad " \quad "$$

$$n = 2 \Longrightarrow V'_{2M} = \frac{RC}{t_{1/2}} V_{2M}$$

L'enregistrement de v_2 permet de connaître V_{2M} et $t_{1/2}$, il suffit donc de choisir par exemple :

$RC \simeq t_{1/2}$ si $V_{2M} > 5$ volts
$RC \simeq 2t_{1/2}$ si $v_{2M} < 5$ volts

pour obtenir une amplitude correcte de V'_{2M}.

Les valeurs du produit RC peuvent être choisies entre 10^{-5} et 90 secondes de 10^{-5} en 10^{-5} seconde.

5.3.4. Réalisation de l'intégration de la tension d'entrée v_2 du calculateur

Nous avons vu au début du chapitre 5.3. que si l'ordre de la réaction est deux, il suffit d'étudier la variation de Log $v_2(t)$ (sortie B du calculateur) en fonction de son intégrale $\int_o^t v_2(t)$ (sortie D du calculateur) pour obtenir une trace linéaire sur l'enregistreur X,Y.

L'intégrale de la tension d'entrée v_2 est obtenue avec le montage ci-dessous (fig.5.20).

La résistance R et la capacité C peuvent être choisies comme ci-dessus (montage dérivateur) de 10^{-5} à 90 secondes. Le même montage est utilisé pour obtenir la dérivée et l'intégrale de v_2. Un commutateur à deux positions permet la sélection de l'opération à réaliser (fig.5.21 et planche 5.2.).

La tension de sortie de l'intégrateur :

$$v_{sD} = \frac{G_{14}}{RC} \int_o^t v_2(t)\, dt$$

or avec :

$$v_2 = V_{2M} \frac{\{A\}}{a}$$

nous obtenons pour n = 2 :

$$\{A\} = \frac{a}{1 + kta} \quad ; \; k = \frac{1}{a\, t_{1/2}} \quad \text{(réf. planche 2.1.)}$$

$$v_2 = \frac{V_{2M}}{1 + kta} = \frac{V_{2M}}{1 + t/t_{1/2}}$$

soit finalement :

$$\boxed{v_{sD} = G_{14}\, V_{2M}\, \frac{t_{1/2}}{RC}\, \text{Log}\,(1 + t/t_{1/2})}$$

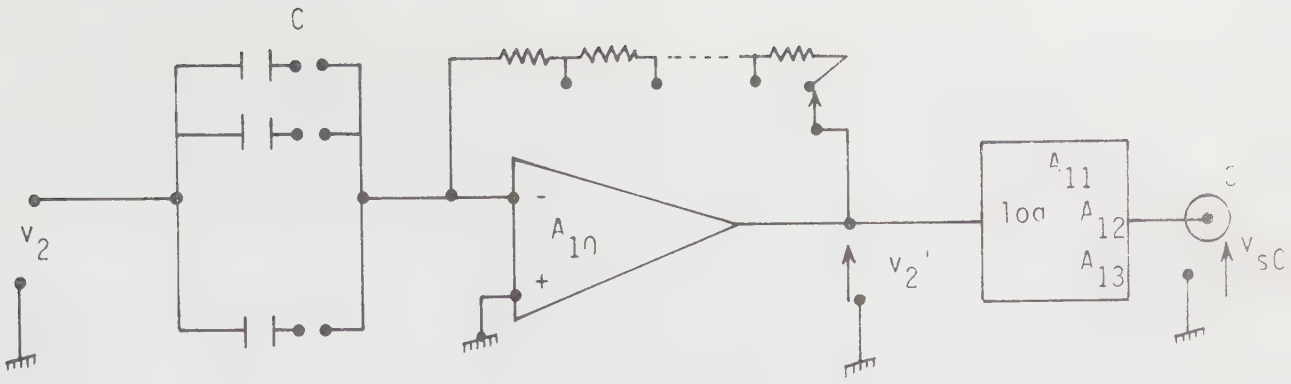


Fig. 5.19 - Schéma de principe de résolution de Log ($\frac{dv_2}{dt}$).

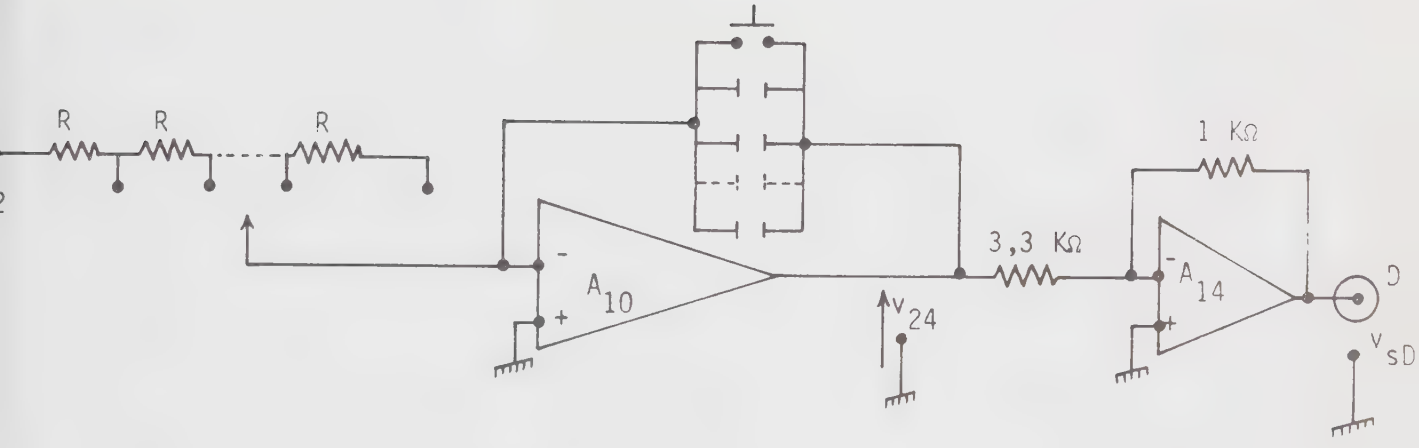


Fig. 5.20 - Montage permettant d'obtenir l'intégrale de $v_2(t)$.

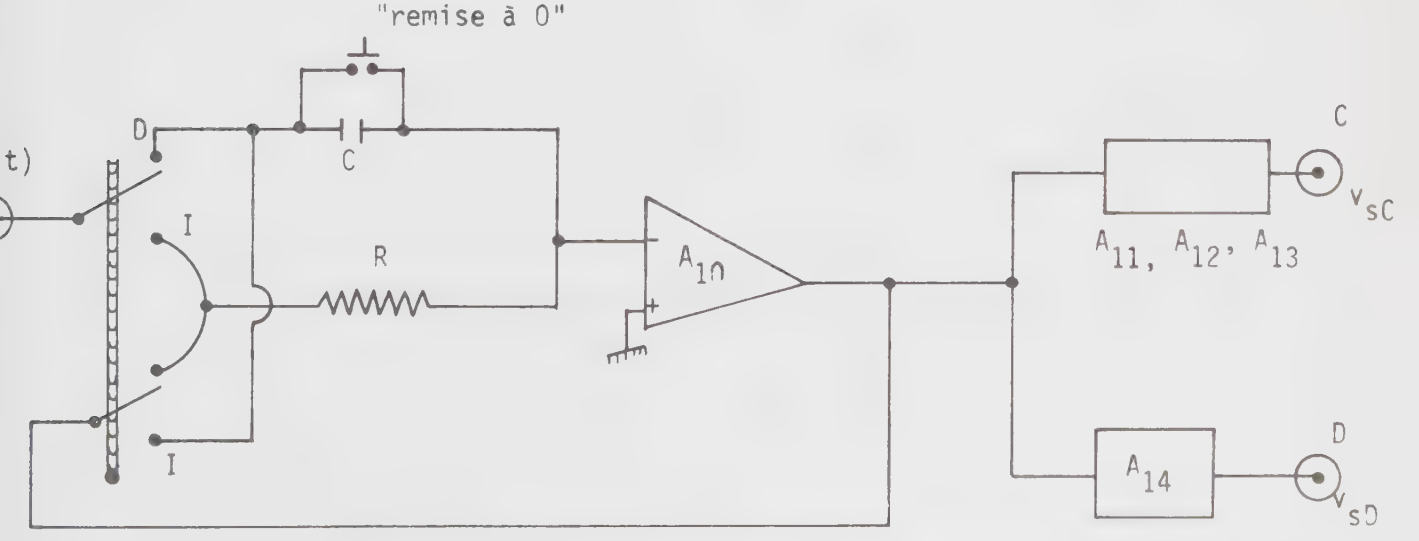


Fig. 5.21 - Montage permettant d'utiliser le même amplificateur pour obtenir la dérivée et l'intégrale de $v_2(t)$.

Pour la commodité d'utilisation du calculateur, on choisit encore RC $t_{1/2}$ mesuré, ce qui justifie l'utilisation de l'amplificateur A_{14} de sortie de gain $-\frac{1}{3,3}$ pour obtenir une trace linéaire de pente comprise entre - 0,4 et -2,3 sur l'enregistreur X,Y.

En effet, on doit étudier la variation de v_{sB} en fonction de v_{sD}:

$$v_{sB} = Y = (1,4 \text{ Log } \frac{v_2}{RI_S}) - 3,4$$

s'écrit pour n = 2 :

$$v_{sB} = (1,4 \text{ Log } \frac{V_{2M}}{RI_S (1 + kta)}) - 3,4$$

ou encore :

$$v_{sB} = (1,4 \text{ Log } \frac{V_{2M}}{RI_S}) - 3,4 - (1,4 \text{ Log } (1 + kta))$$

Les deux premiers termes correspondent à la valeur maximum de $v_{sB}(V_{sBM})$.

soit :

$$\boxed{v_{sB} = Y = V_{sBM} - 1,4 \text{ Log } (1 + kta)}$$

or nous avons :

$$\boxed{v_{sD} = X = G_{14} V_{2M} \frac{t_{1/2}}{RC} \text{ Log } (1 + kta)}$$

d'où

$$Y = V_{sBM} - \frac{1,4}{G_{14} V_{2M}} \cdot \frac{RC}{t_{1/2}} X$$

soit avec $RC \simeq t_{1/2}$ et $G_{14} = \frac{1}{3,3}$

$$\boxed{Y = V_{sBM} - \frac{4,6}{V_{2M}} X}$$

Nous savons que la valeur de V_{2M} reste incluse entre 2 et 11,4 volts dans tous les cas; soit, une pente de la trace observée comprise entre - 0,4 et - 2,3.

5.4. Résultats obtenus avec l'ensemble d'analyse des cinétiques

Jusqu'ici nous avons étudié les techniques mises en oeuvre pour réaliser l'ensemble d'analyse des cinétiques. Nous allons dans ce chapitre présenter les résultats obtenus tant dans l'étude des cinétiques de réactions réellement observées que dans la simulation de telles cinétiques.

5.4.1. *Résultats obtenus dans quelques cas de réactions spectrophotocinétiques*

Si la méthode différentielle donne l'ordre n des réactions élémentaires par la mesure de la pente d'une droite, nous savons que son utilisation directe pour une réaction réelle est délicate voire impossible dans le cas où l'amplitude du signal détecté n'est pas beaucoup plus grande que celle des perturbations parasites. En conséquence, pour les investigations spectrophotocinétiques, ce sont les méthodes de vérifications, faciles à mettre en oeuvre, qui seront le plus souvent utilisées, c'est-à-dire :

1. On vérifie si le signal proportionnel au logarithme de $v_2(t)$ $\text{Log } v_2(t) = v_{sB}$ (sortie B du calculateur) varie linéairement en fonction du temps; si oui la réaction est du premier ordre, sinon l'observation de la trace enregistrée nous renseignera si l'ordre (n) est supérieur ou inférieur à un.

2. On étudie la trace décrite par le spot d'un oscilloscope attaqué en X,Y, d'une part par un signal proportionnel au logarithme de $v_2(t)$ $\text{Log } v_2(t) = v_{sB}$, d'autre part par le même signal intégré par rapport au temps $\int_o^t v_2(t)dt = v_{sD}$ (sortie D du calculateur). Si la trace observée est une droite l'ordre de la réaction est deux; sinon d'après la

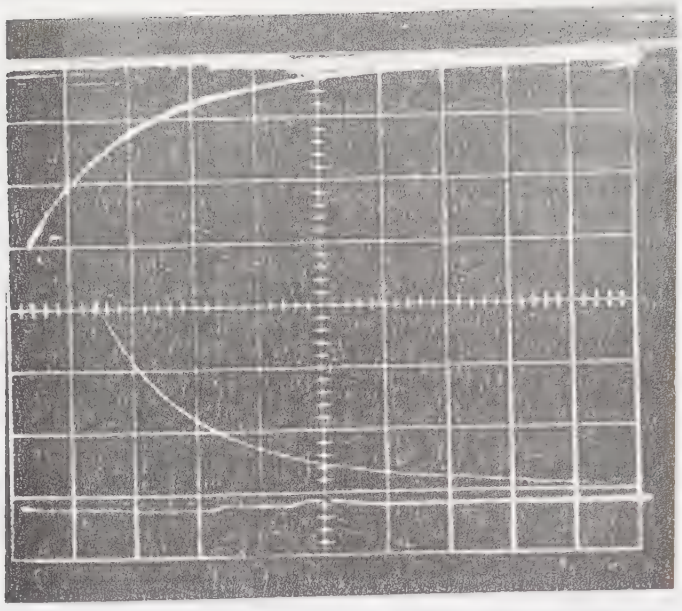


fig. 5.23 a - Cinétique de décroissance du dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane.

Conditions : λ = 320 nm

W = 600 joules (énergie de charge des condensateurs)

Durée du balayage de l'oscillo. = 2s /div.

Sensibilité verticale = 2 V/div.

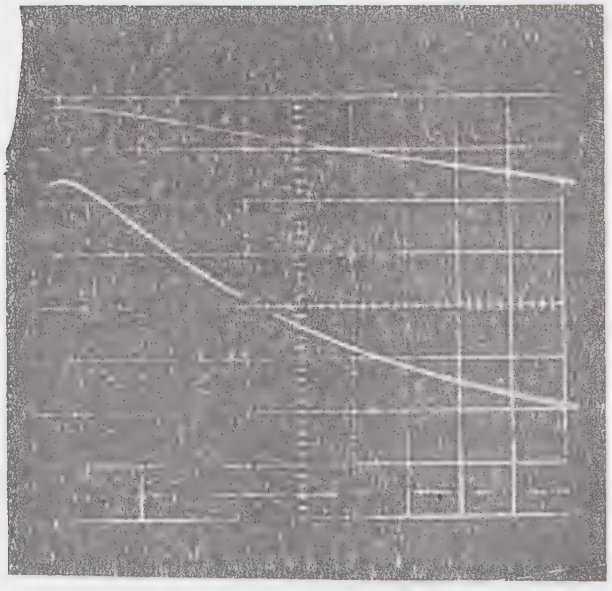


fig. 5.23 b - Même cinétique $\Delta D = f(t)$ et même conditions que 5.23 a.

forme de la trace observée, nous pourrons préciser si l'ordre n est supérieur ou inférieur à deux.

Lors de la mise au point de l'ensemble convertisseur-calculateur, nous avons obtenu les résultats représentés sur les fig. 5.23 et 5.24. en utilisant deux solutions dont les cinétiques de désactivation après excitation par un éclair bref sont respectivement d'ordre un et deux.

5.4.1.1. Réaction photochimique du premier ordre

La figure 5.23.a. représente la variation de la transition $T=v_1(t)$ (entrée du convertisseur) et de la densité optique $\Delta D = v_2(t)$ (sortie du convertisseur) obtenue lors de l'étude en photolyse à éclairs d'une solution de dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane à une longueur d'onde de 320 nm.

La transition T de la solution correspond à la trace supérieure et celle de la densité optique à la trace inférieure.

Sur la figure 5.23.b. on peut suivre directement :

- la variation de la densité optique $\Delta D = v_2(t)$ à la sortie du convertisseur (trace inférieure);
- la variation de Log $\Delta D = v_{sB}$ (trace supérieure) à la sortie B du calculateur qui représente bien une droite, ce qui permet d'affirmer que la réaction est du premier ordre ou ce qui revient au même que la variation de la concentration (A) en produits transitoires est exponentielle. L'ordre est ainsi mesuré sur plus de 70% de la variation d'amplitude de ΔD.

5.4.1.2. Réaction photochimique du deuxième ordre

La cinétique du deuxième ordre n = 2 correspond au déclin du cation de la N,N-diméthylaniline apparaissant en solution aqueuse saturée d'oxygène (12) lors de l'étude en photolyse à éclairs de cette solution à une longueur d'onde de 460 nm.

Sur la figure 5.24.a. on peut suivre la variation de la transmission de la solution $T = v_1(t)$ (trace supérieure) et la variation de la densité optique $\Delta D = v_2(t)$ à la sortie du convertisseur (trace inférieure).

Sur la figure 5.24.b. on a :

- trace inférieure, variation de la densité optique

$\Delta D = v_2(t)$

- trace supérieure, variation de

$\text{Log } \Delta D = v_{sB}$ (sortie B du calculateur)

en fonction du temps. La trace observée n'est pas une droite donc la réaction n'est pas du premier ordre.

La figure 5.24.c correspond à la variation du logarithme népérien de $\Delta D = v_2(t)$

$$\text{Log } v_2(t) = v_{sB}$$

en fonction de l'intégrale de $\Delta D = v_2(t)$.

$$\int_o^t v_2(t)\, dt = v_{sD} \text{ (sortie D du calculateur).}$$

La trace observée est une droite (trace supérieure) donc la réaction est du deuxième ordre.

La trace inférieure permet de suivre la variation d'amplitude de $\Delta D = v_2(t)$ en fonction de son intégrale. Ceci permet de vérifier pour quel pourcentage de la variation de $v_2(t)$ la réaction obéit à une cinétique du deuxième ordre.

5.4.1.3. Indications qualitatives sur l'ordre des réactions

Quand l'ordre d'une réaction est différent de un ou deux, les deux méthodes précédentes permettent d'obtenir néanmoins des indications sur la valeur de cet ordre :

- Le signal v_2 à la sortie du convertisseur a pour expression générale :

$$v_2 = V_{2M} \frac{\{A\}}{a}$$

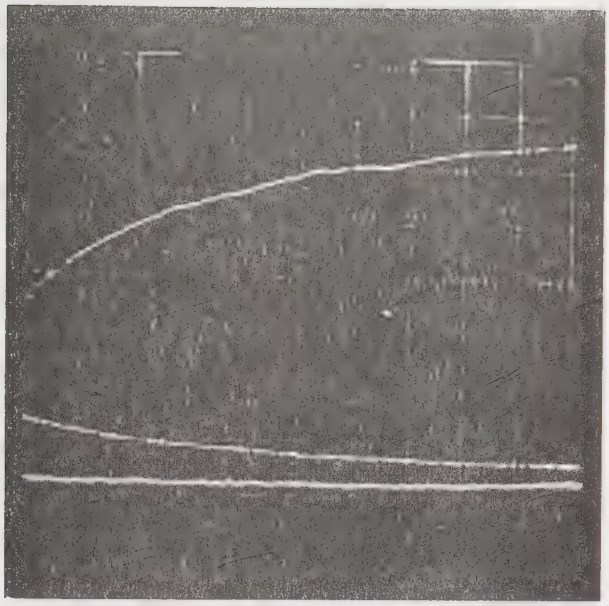


Fig. 5.24 a - Cinétique de désactivation du cation de la N,N-diméthylaniline.

Conditions : λ = 460 nm
W = 600 joules
Balayage : 0,5 s/div.
Sensibilité verticale 1 V/div.

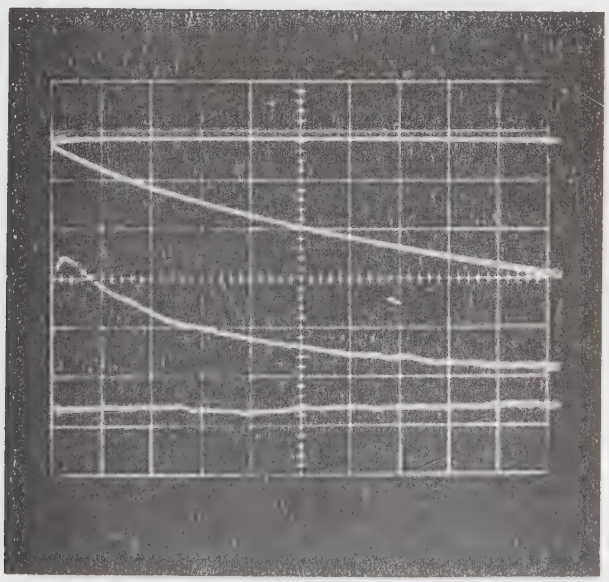


Fig. 5.24 b - Même cinétique et mêmes caractéristiques que 5.2 a, sauf W = 800 joules.

a

b

Fig. 5.24 c - Même cinétique que 5.24a.
Sensibilité X et Y 1 V/div.
Etude de : a) Log $\Delta D = F(\int_0^t \Delta D \, dt)$
b) $\Delta D = F(\int_0^t \Delta D \, dt)$.

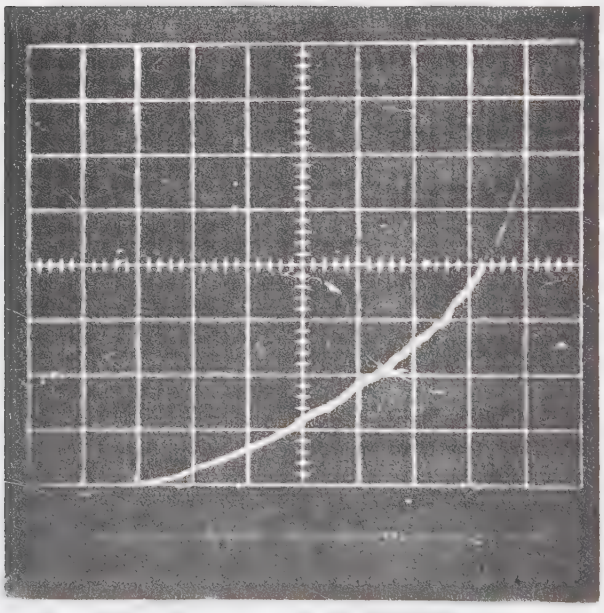


Fig. 5.25 - Même cinétique que 5.24a et b.
Variation de Log ΔD en fonction $\int_0^t \Delta D \, dt$.

Dans la méthode utilisée pour identifier les réactions d'ordre 1, on observe en fait la variation du logarithme de v_2 en fonction du temps, c'est-à-dire la courbe représentative de la fonction :

$$\text{Log } v_2 = \text{Log } V_{2M} + \text{Log } \frac{\{A\}}{a} = Y$$

En différenciant cette expression :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{d\{A\}}{dt}$$

soit pour une réaction d'ordre n

$\frac{dY}{dt} = - kA^{n-1}$
$\frac{d^2Y}{dt^2} = - k(n-1)A^{n-2}$

On en tire les conclusions suivantes :

1. n = 1

   $Y' = -k$ la trace est une droite

2. n > 1

   La valeur absolue de la pente de la trace décroît en fonction du temps et cette trace tourne sa concavité vers l'axe des temps; c'est le cas de la trace relevée pour n = 2 (fig.5.24.b.)

3. n < 1

   Dans ce cas au contraire, la valeur absolue de la pente de la trace observée croît au cours du temps et cette trace est concave.

Ainsi, la simple observation de la courbe obtenue en enregistrant Log ΔD en fonction du temps renseigne sur l'ordre de la réaction.

C'est une méthode d'approche si la réaction n'est pas du premier ordre d'autant plus que v_{sB} peut être enregistré en même temps que $v_2(t)$

un raisonnement analogue peut être fait à propos du procédé d'identification des réactions du deuxième ordre.

Dans ce procédé, on fait apparaître la courbe définie paramétriquement à des constantes près par :

$$X = \int_o^t v_2(t)\, dt$$

$$Y = \text{Log } v_2(t)$$

En utilisant les relations :

$$v_2 = V_{2M} \frac{\{A\}}{a}$$

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dt} = - kA^{n-1}$$

On obtient aisément les relations suivantes :

$$\frac{dY}{dX} = KA^{n-2}$$

$$\frac{d^2Y}{dX^2} = - K'(n-2)A^{2n-4}$$

où K et K' sont des constantes du même signe positives ou négatives suivant le montage électronique utilisé. On en tire, outre le fait que Y = f(X) est représenté par une droite si n = 2, les conclusions suivantes, indépendantes du signe de K et K'.

a) Si on observe une courbe où Y croît en fonction de X, la réaction est d'ordre supérieur à 2 si la courbe est convexe et d'ordre inférieur à 2 si elle est concave. C'est le cas de la figure 5.25. correspondant à une réaction du premier ordre.

b) Au contraire, lorsque Y est une fonction décroissante de X, une courbe concave correspond à n supérieur à 2 et une courbe convexe pour n inférieur à 2.

5.4.2. Autres résultats obtenus

Les résultats ci-dessous ont été obtenus en utilisant le calculateur en collaboration avec J. LE SAINT (9).

Nous avons utilisé la photolyse à éclairs pour étudier le comportement d'une série de diaroylacétates d'éthyle quand on les excite fortement par la lumière.

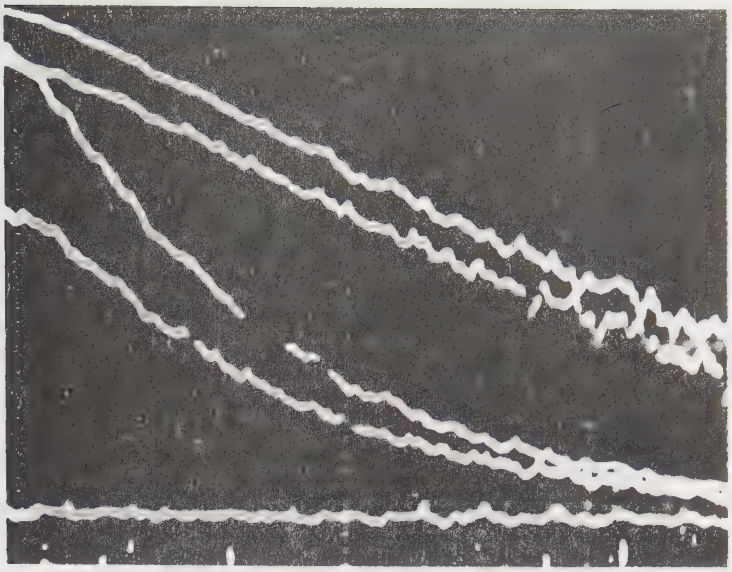
Le dibenzoylacétate d'éthyle et plusieurs composés de structure voisine donnent, après irradiation de leurs solutions contenant en équilibre deux types d'énols isomères, une intense absorption transitoire à 320-370nm. Nous avons montré que cette absorption est due à l'interconversion photochimique des énols initialement présents. Cette photoisomérisation produit l'énol absorbant à plus grande longueur d'onde en quantité supérieure à celle de l'état d'équilibre. La cinétique de retour à la transmission initiale correspond à une relaxation d'équilibre. Cette cinétique a pu être suivie très facilement grâce à l'ensemble d'analyse réalisé.

Nous avons ainsi mis en évidence un photochromisme d'un type nouveau (9).

La figure 5.26 permet de suivre directement la variation de la densité optique ΔD (traces a et a') et de son logarithme népérien (traces b et b') en fonction du temps. Dans le cas d'une solution de dibenzoylacétate d'éthyle en présence de tributylamine, nous voyons immédiatement que Log ΔD en fonction du temps est une droite. La réaction est du premier ordre et reste du premier ordre quelle que soit l'énergie lumineuse de l'éclair (même durée $t_{1/2}$ et même constante de vitesse k) c'est-à-dire que le retour à l'état d'équilibre suit une décroissance exponentielle de même constante de temps après plusieurs irradiations à des énergies différentes.

La figure 5.27 montre la variation de la transmission et de la densité optique ΔD d'une solution de dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence de tributylamine.

La figure 5.28 correspondant au même produit que celui de la figure 5.27 montre que le retour à l'équilibre suit la même loi exponentielle quelle que soit l'énergie de l'éclair d'excitation; en effet la durée $t_{1/2}$ reste la même.



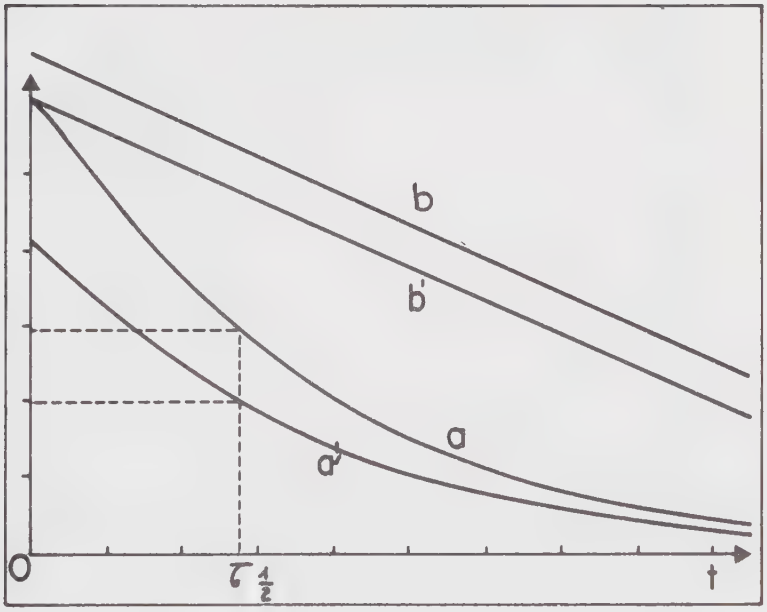
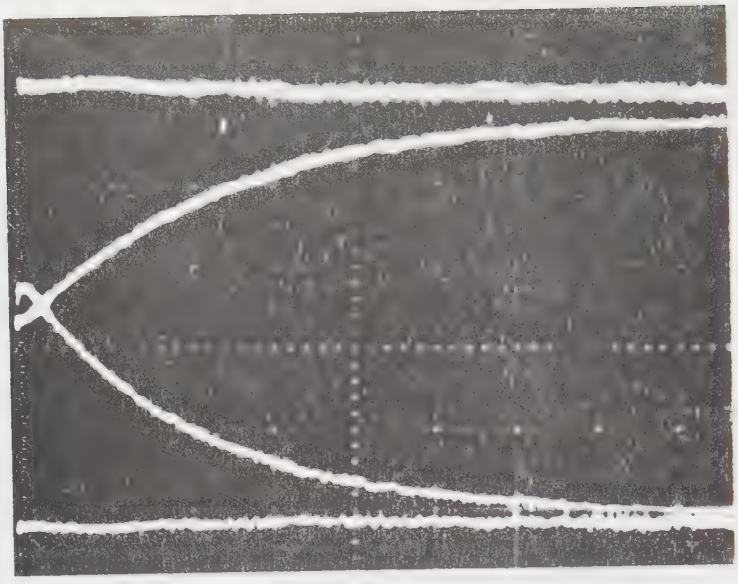


Fig. 5.26 - Décroissance exponentielle de la variation de densité optique pour une solution de dithénoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence de tributylamine.

Conditions - λ = 360 nm ; 20 ms/div. ; détection en densité optique et en log (ΔD) à deux énergies W' = 180 J et W = 250 J.

Courbes - a : ΔD à 250 J ; a' : ΔD' à 180 J ;
b : Log (ΔD) ; b' : Log (ΔD').



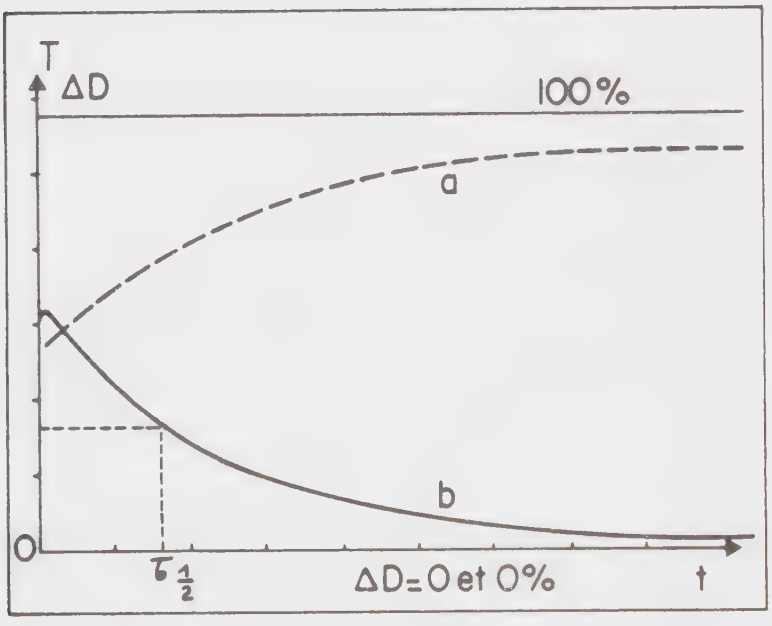
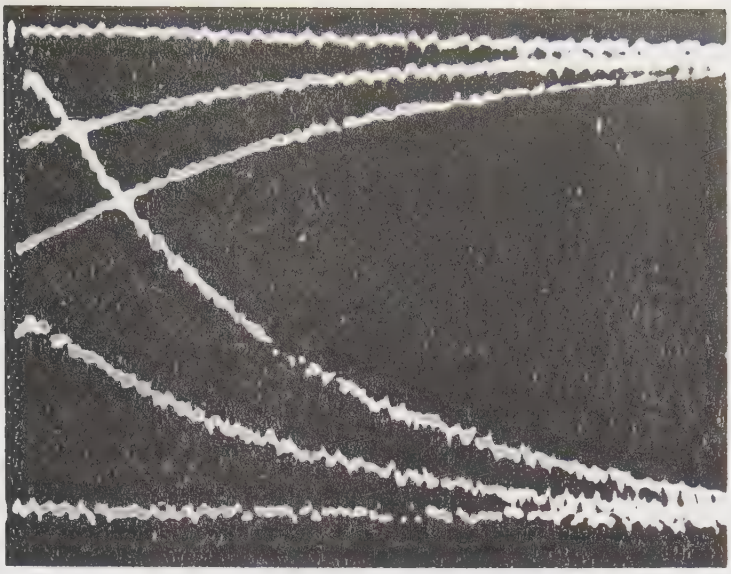


Fig. 5.27 - Détermination de l'ordre de la cinétique de décroissance de la variation ΔD de densité optique causée par l'excitation lumineuse d'une solution de dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence de tributylamine.

Conditions - W = 500 J ; 0,2 s/div. ; λ = 330 nm. Détection en transmission T(a) et en densité optique ΔD (b).



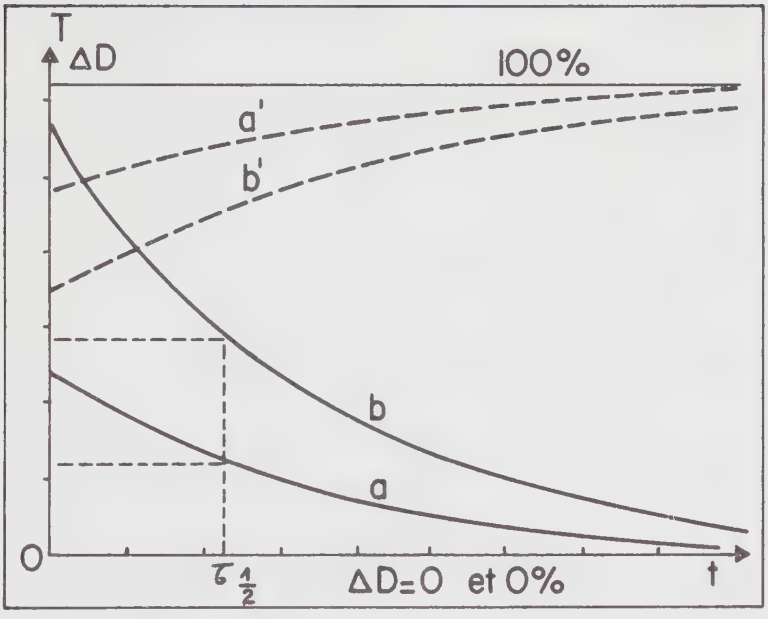


Fig. 5.28 - Cinétique du premier ordre $\Delta D = \Delta D_0 e^{-kt}$: le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale.
Conditions : dibenzoylacétate d'éthyle dans l'hexane en présence de tributylamine ; λ = 330 nm ; 0,1 s/div. ; détection en transmission T (a'et b') et en densité optique ΔD (a et b) ; W = 320 J (a et a') et W = 450 J (b et b').

Nous voyons aussi que la durée demi-amplitude du retour à l'équilibre est différente en présence de tributylamine. La durée demi-amplitude du retour à l'équilibre décroît de 4 secondes environ sans tributylamine (fig.5.23.a.) à 0,3 seconde environ (fig.5.27) en présence de tributylamine qui a pour effet d'accélérer la réaction sans modifier la cinétique. La vitesse de retour à l'état d'équilibre croît avec la concentration de la solution en tributylamine.

5.4.3. *Exemple de détermination point par point de la variation de la densité optique et de l'ordre d'une réaction*

Afin de mettre en évidence l'intérêt de l'ensemble d'analyse, nous avons établi un tableau de mesure qui permet d'obtenir la variation de la densité optique (ΔD) et du logarithme de ΔD en fonction du temps à partir de la courbe b' de la figure 5.28 qui représente la variation de la transmission de la solution, c'est-à-dire la variation de l'intensité lumineuse incidente; la valeur de I_o est : 6,3 div. = 6,3 volts.

I_o = 6,3 div.

t	0	1	2	3	4	5	6	7	8	divisions 1 div. = 0,1 s
I	3,5	4,1	4,5	4,9	5,25	5,45	5,65	5,8	5,9	divisions 1 div. = 1V
$\frac{I_o}{I}$	1,8	1,53	1,4	1,28	1,2	1,155	1,11	1,086	1,068	
$\text{Log } \frac{I_o}{I}$	0,255	0,185	0,146	0,107	0,08	0,062	0,047	0,037	0,028	densité optique ΔD
$40 \text{ Log } \frac{I_o}{I}$	10,2	7,4	5,84	4,28	3,2	2,48	1,88	1,48	1,12	40 ΔD
Log $40\Delta D$	1,01	0,87	0,77	0,634	0,505	0,4	0,276	0,17	0,05	
$\frac{1}{\Delta D}$	0,099	0,135	0,171	0,233	0,31	0,405	0,53	0,68	0,9	

L'utilisation de l'ensemble d'analyse évite tous ces calculs fastidieux et tracés graphiques ci-dessous (fig.5.29.a. et b.).

La figure 5.29.a représente la variation de la densité optique en fonction du temps obtenue en partant de 40 $\log \frac{I_o}{I}$ en fonction du temps.

La figure 5.29.b. montre bien que log ΔD en fonction du temps est une droite et que l'ordre de la réaction est un.

De même, la figure 5.29.b. montre que l'inverse de ΔD n'est pas une droite en fonction du temps et que la réaction n'est pas du deuxième ordre.

En pratique, le chimiste vérifie d'abord si log ΔD est une droite en fonction du temps, si la réaction n'est pas du premier ordre il vérifie alors si $\frac{1}{\Delta D}$ est une droite en fonction du temps.

Si les courbes (fig.29.b) ne sont pas des droites, la détermination de l'ordre par tâtonnement peut être très longue voire impossible.

5.4.4. *Exemples de l'utilisation du calculateur associé au simulateur de réactions chimiques*

Le calculateur est réduit à deux étages à réponse logarithmique. L'ordre de la réaction est mesurée analogiquement en appliquant la méthode différentielle.

Le simulateur fournit :

$$v_2 = \{A\} \qquad (1 \text{ volt} = 1 \text{ mole.} 1^{-1})$$

$$RC \frac{dv_2}{dt} = RC \frac{d\{A\}}{dt} = -\alpha\{A\}^n \quad (\text{si } n = \tfrac{1}{2} \text{ ou } 1)$$

$$RC = \frac{dv_2}{dt} = RC \frac{d\{A\}}{dt} = -\frac{\alpha\{A\}^n}{10} \quad (\text{si } n = \tfrac{3}{2} \text{ ou } 2)$$

Il suffit d'appliquer v_2 à l'entrée d'un des étages logarithmiques et

$\frac{dv_2}{dt}$ à l'autre pour obtenir une droite de pente n (fig.5.30).

Application du calculateur à la mesure de l'ordre

des réactions élémentaires du type pA+qB⟶ produit

Nous savons que l'ordre est une conception d'origine purement expérimentale. Pour les réactions élémentaires du type :

$$pA + qB \longrightarrow \text{produit}$$

l'ordre est :

$$n = p + q \text{ (réf. 2.3.)}$$

En fait le calculateur ne donne pas l'ordre réel, c'est-à-dire que la trace observée n'est pas une droite de pente $n = \alpha + \beta$; néanmoins, il est possible en analysant la trace observée de déterminer si la réaction est bien du type $pA + qB \longrightarrow$ produit. ($p = \alpha$; $q = \beta$).

On procède comme ci-dessus en appliquant à l'entrée du calculateur le signal correspondant au réactif A ou B, de préférence on choisit celui qui disparaît en fin de réaction.

L'équation de vitesse gouvernant l'évolution de la réaction s'écrit :

$$\frac{d\{A\}}{dt} = \frac{d\{B\}}{dt} = - k\{A\}^{\alpha}\{B\}^{\beta}$$

Le calculateur à partir du signal v_2 correspondant à la variation de {A} par exemple élabore :

$$1)\quad \text{Log } v_2 = \text{Log } \{A\}$$

$$2)\quad \text{Log } \frac{dv_2}{dt} = \text{Log } \frac{d\{A\}}{dt} = \text{Log } k + \alpha \text{ Log } \{A\} + \beta \text{ Log } \{B\}$$

en posant :

$$\text{Log } v_2 = X = \text{Log } \{A\}$$

et

$$\text{Log } \frac{dv_2}{dt} = Y = \text{Log } k + \alpha \text{ Log } \{A\} + \beta \text{ Log } \{B\}$$

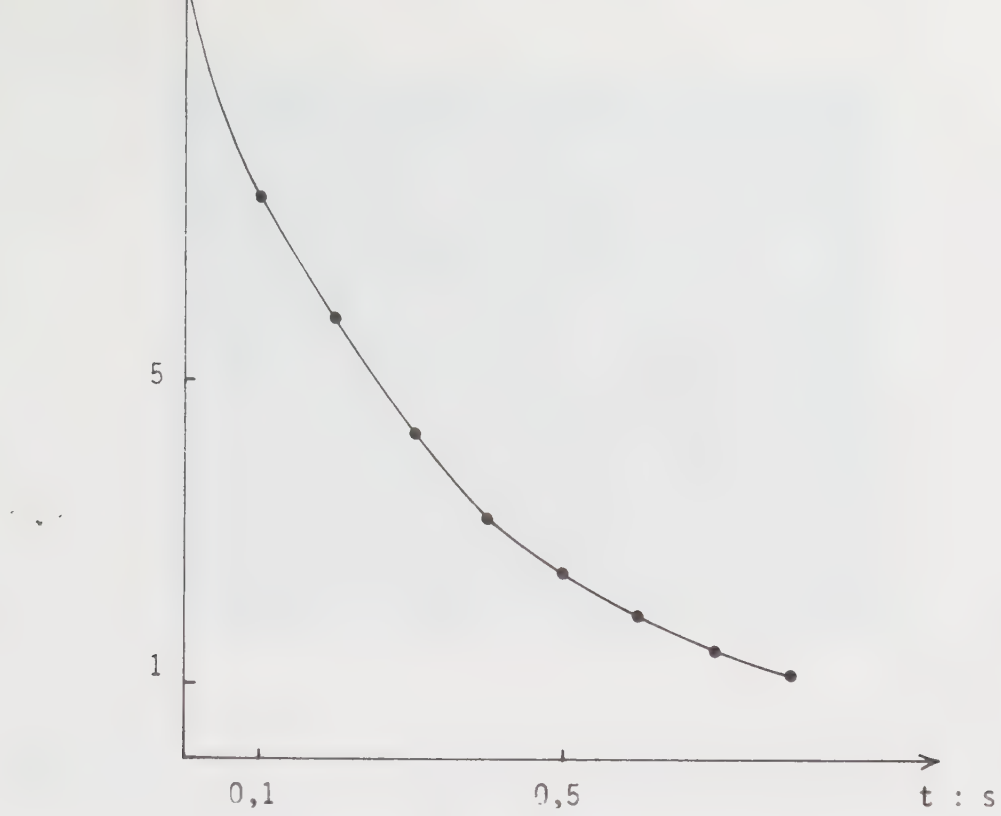


Fig. 5.29 a - Variation en fonction du temps de la densité optique ΔD.

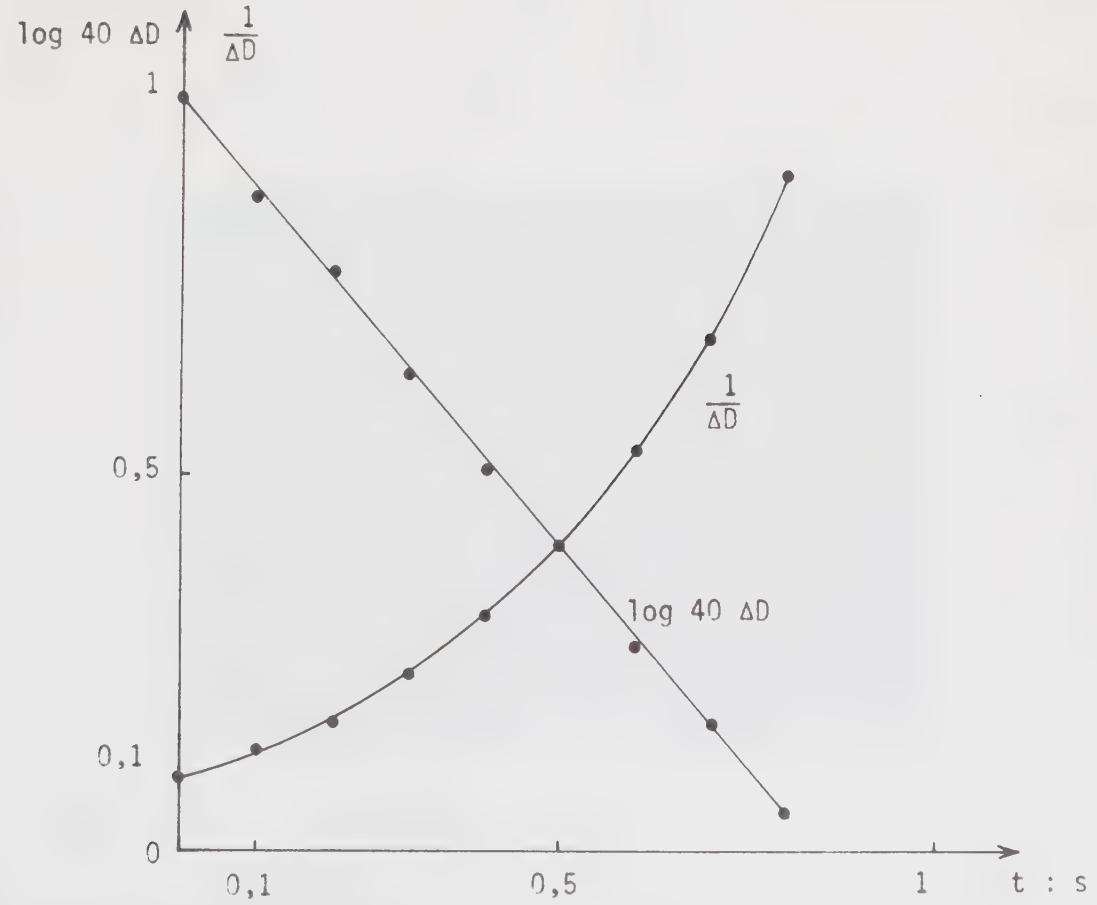


Fig. 5.29 b - Variation en fonction du temps de log 40 ΔD et $\frac{1}{\Delta D}$.

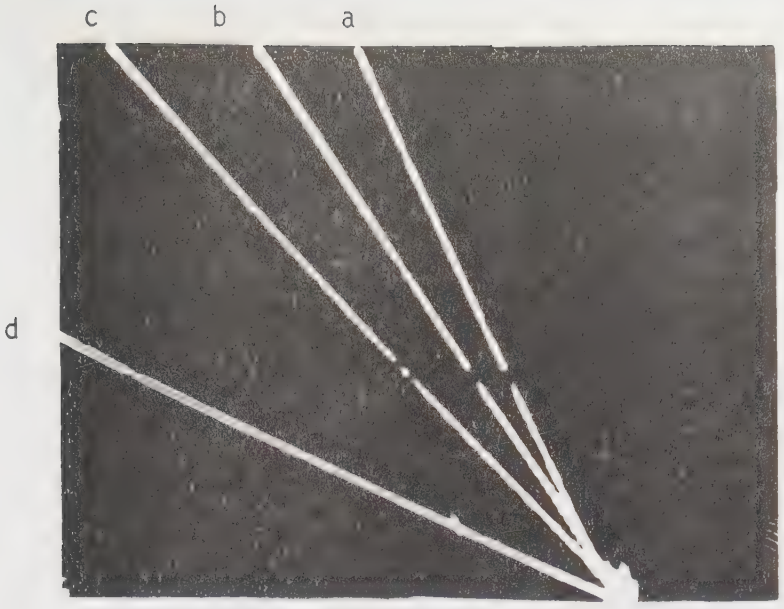


Fig. 5.30 - Mesure de l'ordre des réactions simulées d'ordres n = $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$ et 2.
a - réaction d'ordre 2 (pente 2) ;
b - réaction d'ordre $\frac{3}{2}$ (pente $\frac{3}{2}$) ;
c - réaction d'ordre 1 (pente 1) ;
d - réaction d'ordre $\frac{1}{2}$ (pente $\frac{1}{2}$).

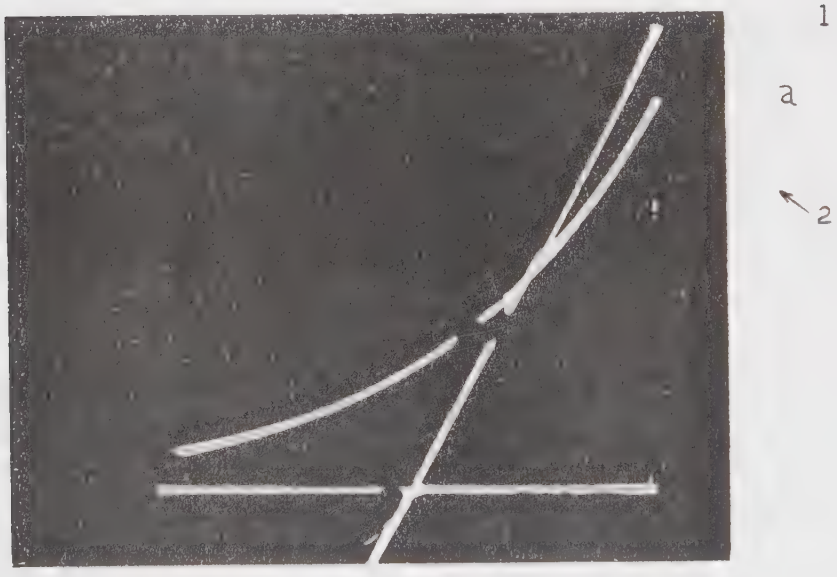


Fig. 5.31 - a = b = 10 moles.l^{-1}
courbe 1 - Log A' = f(Log A) de pente deux ; n = 2.
courbe 2 - A = f(Log A).

on obtient :

$$Y = \text{Log } k + \alpha X + \beta \text{ Log } \{B\}$$

qui représente la trace observée sur l'oscilloscope ou sur un enregistreur XY dont la pente est :

$$n = \frac{dY}{dX} = \alpha + \beta \frac{d\left(\text{Log}\{B\}\right)}{dX}$$

qui s'écrit avec :

$$\left.\begin{array}{l} d\left(\text{Log } \{B\}\right) = \dfrac{d\{B\}}{\{B\}} \\ dX = d\left(\text{Log } \{A\}\right) = \dfrac{d\{A\}}{\{A\}} \end{array}\right\} \; d\{A\} = d\{B\}$$

$$\boxed{\frac{dY}{dX} = \alpha + \beta \frac{\{A\}}{\{B\}}}$$

R e m a r q u e s

1. si a = b : même concentration initiale des réactifs A et B.

On a toujours {A} = {B}

et :

$$\boxed{n = \alpha + \beta}$$

2. si a << b : l'ordre est dégénéré

On a toujours {A} << {B}

et

$\boxed{n \simeq \alpha}$ " C'est l'ordre partiel par rapport au réactif A".

3. $b << a \Longrightarrow \{B\} << \{A\}$

et

$\boxed{n \simeq \beta}$ " C'est l'ordre partiel par rapport au réactif B"

4. $a < b \Rightarrow \{A\} < \{B\}$

Le réactif A disparaît en fin de réaction et l'ordre varie de :

$\alpha + \beta \frac{a}{b} < \alpha + \beta$ pour $t = o$ (pente à l'origine)

à

α pour $t \longrightarrow \infty$

4. $a > b \quad \{A\} > \{B\}$

Le réactif B disparaît en fin de réaction.
Dans ce cas, la pente de la trace observée varie de :

$\alpha + \beta \frac{a}{b} > \alpha + \beta$ pour $t = o$

à l'infini quand $t \longrightarrow \infty$ c'est pourquoi nous avons signalé ci-dessus qu'il était préférable de commander le calculateur par le signal qui tend vers zéro en fin de réaction.

E x e m p l e s

Nous avons simulé la réaction :

$A + B \longrightarrow$ produit avec $a \leqslant b$

1. Fig. 5.31 $a = b = 10$ moles.$1^{-1} \Rightarrow \{A\} = \{B\}$

$$\frac{d\{A\}}{dt} = - k\{A\}\{B\} = - kA^2$$

La réaction est bien du deuxième ordre, la courbe 1 est une droite de pente deux.

La courbe 2 représente la variation d'amplitude du réactif A en fonction de son logarithme :

$\{A\} = f(\mathrm{Log}\{A\})$

on obtient :

$$Y = \text{Log } k + \alpha X + \beta \text{ Log } \{B\}$$

qui représente la trace observée sur l'oscilloscope ou sur un enregistreur XY dont la pente est :

$$n = \frac{dY}{dX} = \alpha + \beta \frac{d\left(\text{Log}\{B\}\right)}{dX}$$

qui s'écrit avec :

$$\left.\begin{array}{l} d\left(\text{Log } \{B\}\right) = \dfrac{d\{B\}}{\{B\}} \\ dX = d\left(\text{Log } \{A\}\right) = \dfrac{d\{A\}}{\{A\}} \end{array}\right\} \; d\{A\} = d\{B\}$$

$$\boxed{\frac{dY}{dX} = \alpha + \beta \frac{\{A\}}{\{B\}}}$$

Remarques

1. si a = b : même concentration initiale des réactifs A et B.

On a toujours {A} = {B}

et :

$$\boxed{n = \alpha + \beta}$$

2. si a << b : l'ordre est dégénéré

On a toujours {A} << {B}

et

$\boxed{n \simeq \alpha}$ " C'est l'ordre partiel par rapport au réactif A".

3. $b << a \Longrightarrow \{B\} << \{A\}$

et

$\boxed{n \simeq \beta}$ " C'est l'ordre partiel par rapport au réactif B"

4. $\underline{a < b \Longrightarrow \{A\} < \{B\}}$

Le réactif A disparaît en fin de réaction et l'ordre varie de :

$\alpha + \beta \frac{a}{b} < \alpha + \beta$ pour $t = o$ (pente à l'origine)

à

α pour $t \longrightarrow \infty$

4. $\underline{a > b \quad \{A\} > \{B\}}$

Le réactif B disparaît en fin de réaction.
Dans ce cas, la pente de la trace observée varie de :

$\alpha + \beta \frac{a}{b} > \alpha + \beta$ pour $t = o$

à l'infini quand $t \longrightarrow \infty$ c'est pourquoi nous avons signalé ci-dessus qu'il était préférable de commander le calculateur par le signal qui tend vers zéro en fin de réaction.

E x e m p l e s

Nous avons simulé la réaction :

$A + B \longrightarrow$ produit avec $a \leqslant b$

1. Fig. 5.31 $a = b = 10$ moles.$1^{-1} \Longrightarrow \{A\} = \{B\}$

$$\frac{d\{A\}}{dt} = - k\{A\}\{B\} = - kA^2$$

La réaction est bien du deuxième ordre, la courbe 1 est une droite de pente deux.

La courbe 2 représente la variation d'amplitude du réactif A en fonction de son logarithme :

$\{A\} = f(\mathrm{Log}\{A\})$

2. Fig. 5.32 $a = 8$ moles.l^{-1} ; $b = 10$ moles.l^{-1}

La trace observée n'est pas une droite bien que le rapport des concentrations initiales diffère peu de l'unité.

La pente à l'origine est bien :

$$1 + \frac{a}{b} = 1,8$$

De même, pour une concentration restante de $\{A\} = 2$ moles.l^{-1}, nous avons $B = 4$ moles.l^{-1} et la pente est :

$$1 + \frac{\{A\}}{\{B\}} = 1,5$$

3. Fig. 5.33 $a = 4$ moles.l^{-1}; $b = 10$ moles.l^{-1}

On peut vérifier :

a) pente à l'origine : 1,4

b) pente 1,25 pour $\{A\} = 2$ moles.l^{-1} et $\{B\} = 8$ moles.l^{-1}

4. Fig. 5.34 $a = 1$ mole.l^{-1} ; $b = 10$ moles.l^{-1}

On s'aperçoit que l'ordre est dégénéré et la valeur de l'ordre mesuré s'écarte très peu de un (courbe 1) quelle que soit la concentration restante de A (courbe 2).

L'utilisation du calculateur permet de déterminer l'ordre $\alpha + \beta$ de ce type de réactions en appliquant :

1. la méthode de la dégénérescence de l'ordre, ce qui conduit successivement à mesurer α et β en utilisant des concentrations en large excès $\frac{a}{b}$ ou $\frac{b}{a} \leqslant \frac{1}{10}$ selon que l'on mesure α ou β .

2. en utilisant une concentration en excès d'un des réactifs de départ. On vérifie que la pente de la trace observée obéit à l'équation :

$$n = \alpha + \frac{\{A\}}{\{B\}}$$

Cette méthode est simple à appliquer en pratique car $\alpha + \beta$ est généralement inférieur ou égal à trois (réf.2.3.).

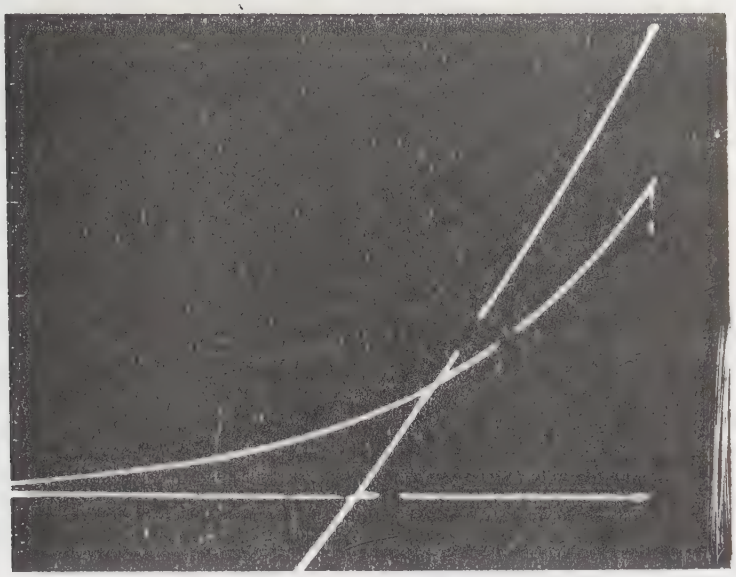


Fig. 5.32 - a = 8 moles.l^{-1} ; b = 10 moles.l^{-1}
courbe 1 - Log A' = f(Log A) - pente variable
courbe 2 - A = f(Log A).

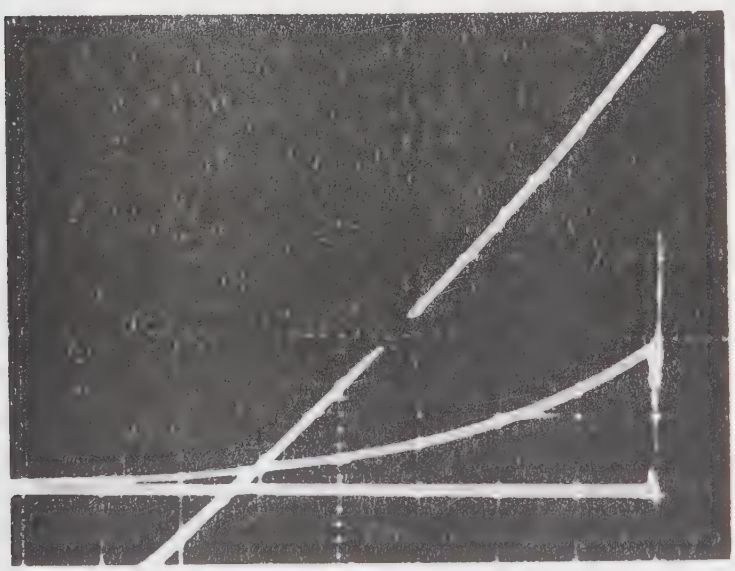


Fig. 5.33 - a = 4 moles.l^{-1} ; b = 10 moles.l^{-1}
courbe 1 - Log A' = f(Log A) - pente variable
courbe 2 - A = f(Log A).

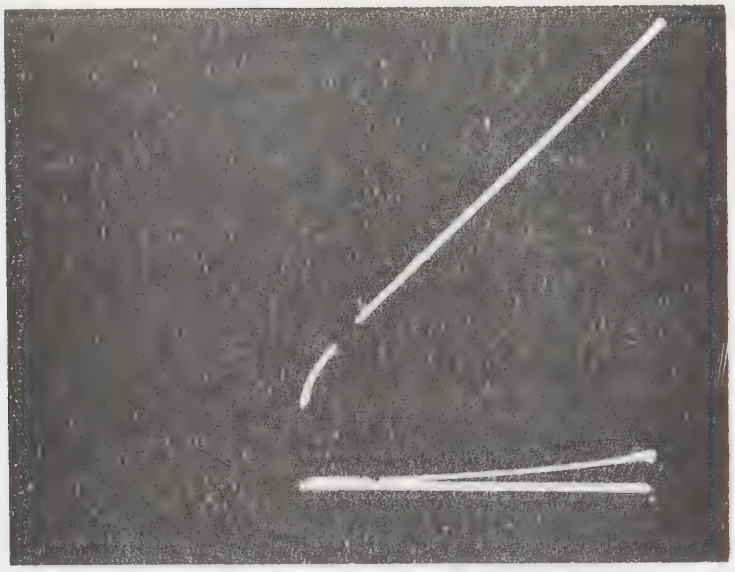


Fig. 5.34 - a = 1 mole.l^{-1} ; b = 10 moles.l^{-1}
courbe 1 - Log A' = f(Log A) (pente 1)
courbe 2 - A = f(Log A)

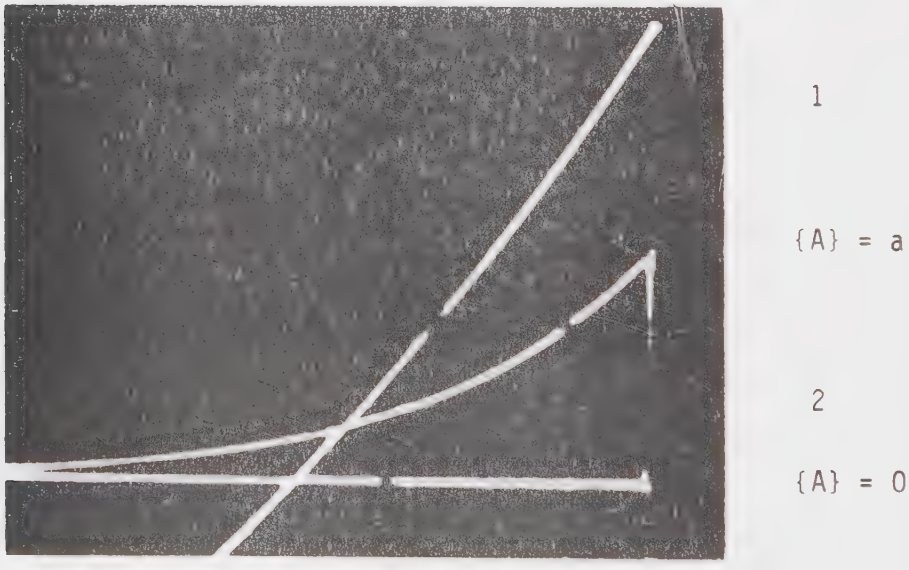


Fig. 5.35 - Courbe 1 - Log A' = f(Log A).
Courbe 2 - A = f(Log A).

Exemple

b = 2a (on connaît les concentrations de départ)

$t = o \Longrightarrow n_o = \alpha + \frac{\beta}{2}$

$A = \frac{a}{2}$ $\quad t = t_{1/2} \Longrightarrow n_1 = \alpha + \frac{\beta}{3}$

$A = \frac{a}{4}$ $\quad t = t_{1/4} \Longrightarrow n_2 = \alpha + \frac{\beta}{7}$

On en déduit aisément α et β en mesurant n_o, n_1 et n_2.

Cas général -

On ne connaît pas les concentrations de départ et on vient de relever la variation de $Log\{A\}' = f\left(Log\{A\}\right)$ ainsi que la variation de $\{A\} = f\left(Log\{A\}\right)$.

Considérons les concentrations initiales :

a de A ; b de B ; avec a < b

Posons

$a = kb$; $\boxed{k < 1}$

On obtient :

$\boxed{n_o = \alpha + \beta\, k}$ {I};(pente à l'origine)

$\{A\} = \frac{a}{2} = \frac{kb}{2} \Longrightarrow \{B\} = b(\frac{2-k}{2})$

d'où

$\boxed{n_1 = \alpha + \beta \frac{k}{2-k}}$ {II} (pente pour $\{A\} = \frac{a}{2}$)

$\{A\} = \frac{a}{4} = \frac{kb}{4} \Longrightarrow \{B\} = b\ (\frac{4-k}{4})$

et

$\boxed{n_2 = \alpha + \beta\ \frac{k}{4-k}}$ {III} (pente pour $\{A\} = \frac{a}{4}$)

Faisons les différences I-II et I-III :

$$\boxed{n_o - n_1 = \beta k \left(\frac{1-k}{2-k}\right)} \qquad \{IV\}$$

$$\boxed{n_o - n_2 = \beta k \left(\frac{3-k}{4-k}\right)} \qquad \{V\}$$

En faisant le rapport des expressions IV et V on obtient :

$$\theta = \frac{n_o - n_1}{n_o - n_2} = \frac{(1-k)(4-k)}{(2-k)(3-k)} < 1$$

d'où l'équation du second degré :

$$\boxed{k^2 - 5k + \frac{4-6\theta}{1-\theta} = o}$$

La seule racine k inférieure à 1 est :

$$\boxed{k = \frac{5 - \sqrt{25-4C}}{2}} \quad \text{avec} \quad \boxed{C = \frac{4-6\theta}{1-\theta}}$$

On mesure n_o, n_1, n_2 ce qui permet de calculer :

$$\theta = \frac{n_o - n_1}{n_o - n_2} \quad \text{et} \quad C = \frac{4-6\theta}{1-6\theta}$$

Ce qui conduit immédiatement à la valeur de k.

Connaissant k, on calcule β (expressions IV et V) puis α (expressions I,II,III).

E x e m p l e

Soit l'enregistrement (fig.5.3.), la mesure des pentes pour {A} = a, a/2 et a/4 donne :

$$n_o \simeq 1,56$$

$$n_1 \simeq 1,4$$

$$n_2 \simeq 1,14$$

$$\left.\begin{aligned} n_o - n_1 &= 0,16 \\ n_o - n_2 &= 0,42 \end{aligned}\right\} \Longrightarrow \theta = \frac{8}{21}$$

$$C = \frac{4-6\theta}{1-\theta} = \frac{36}{13}$$

d'où

$$\boxed{k = 0,63}$$

Calcul de β d'après les deux expressions IV et V

$$\left.\begin{array}{l} IV \Longrightarrow \beta = \dfrac{0,22}{0,23} \simeq 0,96 \\ V \Longrightarrow \beta = \dfrac{0,42}{1,49} \simeq 0,95 \end{array}\right\} \text{ d'où } \boxed{\beta = 1}$$

Calcul de α avec $\beta = 1$

$$\left.\begin{array}{l} I \Longrightarrow 1,56 = \alpha + k \Longrightarrow \alpha = 0,93 \\ II \Longrightarrow 1,4 = \alpha + \dfrac{k}{2-k} \Longrightarrow \alpha = 0,94 \\ III \Longrightarrow 1,14 = \alpha + \dfrac{k}{4-k} \Longrightarrow \alpha = 0,95 \end{array}\right\} \text{ d'où } \boxed{\alpha = 1}$$

La cinétique simulée est bien de la forme A + B $\longrightarrow$ produit avec b = 10 moles.1^{-1} et a = 6 moles.1^{-1}, ce qui justifie les résultats trouvés :

. réaction du deuxième ordre

. $\frac{a}{b} = 1,56 \simeq 1,6$

Si les valeurs de β calculées à partir des expressions IV et V sont différentes, c'est que la réaction n'admet pas d'ordre. II est de même pour les valeurs de α calculées à partir des expressions I,II et III.

Nous venons de montrer qu'il est possible de déterminer rapidement à partir de l'enregistrement de $Log\{A\}' = f(Log\{A\})$ et $\{A\} = f(Log\{A\})$ l'ordre de la réaction s'il existe, même si la trace obtenue n'est pas droite.

VI. Conclusion

Nous avons décrit un montage simple permettant d'obtenir directement, à partir d'une détection spectroscopique, un signal électrique proportionnel à la densité optique c'est-à-dire à la concentration en produits transitoires. C'est le signal obtenu à la sortie du convertisseur.

Ce signal est ensuite utilisé à l'entrée du calculateur afin de déterminer l'ordre de la réaction.

Le chimiste dispose de plusieurs procédés d'investigation ; néanmoins en recherche spectrophotocinétique où il est rare d'obtenir un signal suffisamment pur pour pouvoir envisager l'opération de dérivation, la méthode différentielle sera généralement écartée. La marche à suivre est alors la suivante :

Dans un premier temps, le chimiste suit la variation de la densité optique et de son logarithme en fonction du temps; ceci permet de s'assurer en temps réel, d'après la trace obtenue si la réaction est du premier ordre ou d'ordre supérieur ou inférieur.

Dans un deuxième temps, si la réaction est d'ordre supérieur à un, le chercheur suit la variation du logarithme du signal d'entrée en fonction de son intégrale; ceci permet de vérifier si la réaction est du deuxième ordre ou d'ordre supérieur ou inférieur à deux. Les deux méthodes ci-dessus peuvent être utilisées simultanément si l'on dispose de deux enregistreurs.

Les réactions les plus courantes étant généralement du premier ordre ou du deuxième ordre, les méthodes ci-dessus suffisent dans la plupart des cas.

Si la cinétique étudiée n'obéit pas à une réaction élémentaire du premier ou du deuxième ordre, seule la méthode différentielle nous renseignera sur le type de réaction auquel nous avons affaire.

La méthode différentielle, bien qu'elle ne soit pas toujours applicable directement, pour les raisons ci-dessus définies, pourra néanmoins être utilisée si l'on dispose d'un générateur de fonctions. Dans ce cas, l'ordre sera déterminé même s'il est fractionnaire.

Nous pensons que l'utilisation d'un générateur de fonctions, associée à l'ensemble d'analyse des cinétiques, convertisseur et calculateur doit rendre de précieux services.

Les études de photocinétiques ne sont pas le seul domaine d'utilisation de calculateur. Nous pensons qu'il peut être très utile, associé au simulateur de réactions chimiques, pour l'enseignement des cinétiques chimiques.

La méthode différentielle est directement applicable pour l'analyse des réactions simulées et semble être la plus adaptée pour l'enseignement. Elle peut être tout particulièrement intéressante pour l'étude des réactions dont l'ordre est plus ou moins dégénéré.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. PORTER, "Technique of Organic Chemistry", 2e édition, John Wiley and Sons, New-York, volume 8, tome 2, p.1055.
2. a) N.J. TURRO, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin Co., New-York, 1965.
   b) J. LEMAIRE, "Une introduction élémentaire à la photochimie", dans P. COURTOT "Eléments de Photochimie avancée", Hermann, Paris, 1972, p.11.
3. F. OLLIVIER, Mémoire C.N.A.M., 1970, BREST. "Etude et réalisation d'un appareil de photolyse à éclairs".
4. C.J. HOCHANADEL, J.A. CHORMLEY, J.W. BOYLE et J.R. RILEY, The review of scientific instruments, 1968, 39, 1144.
5. F.W. WILLETS, G.C. TERRY et V.E.V. FLINDELL, Journal of scientific instruments, 1969, 2, 103.
6. D.O. COWAND et R.P. DETOMA, J.chem.Educ., 1971, 48, 103.
7. L. LINDQUIST, Revue de Physique appliquée, 1968, 3, 15.
8. S. CLEASSON, L. LINDQUIST, Ark.Kemi., 1957, 11, 535.
9. J. LE SAINT, "Etude de l'équilibre cétone-énols de β-dicéto-esters dans l'état fondamental et dans l'état excité". Thèse de doctorat ès-sciences-physiques, 1972, BREST, N°CNRS AO.7330.
10. P. COURTOT et R. RUMIN, Bull.Soc.chim., 1972, 11, 4238.
11. C. PANNETIER et P. SOUCHAY, Chimie générale - cinétique chimique, Masson et Cie, Edit., Paris, 1964.
12. M. HORI, H. ITOI et H. TSUBOMURA, Bull.Chem.Soc.Jap., 1970, 43, 3765.

Ordre des équations	Equation sous forme différentielle	Equation intégrée		Durée demi-amplitude
1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$x = a(1-e^{-kt})$	$\{A\} = a\, e^{-kt}$	$t_{1/2} = \frac{\text{Log } 2}{k}$
2	$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$	$x = a\,\frac{x}{1 + akt}$	$\{A\} = \frac{a}{a + akt}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$
	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$; $b > a$	$x = \frac{ab\, e^{(b-a)kt} - 1}{b\, e^{(b-a)kt} - a}$	$\{B\} = \frac{b(b-a)e^{(b-a)kt}}{b\, e^{(b-a)kt} - a}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k(b-a)}\,\text{Log}\,\frac{2b-a}{b}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$	$x = a-\{A\}$	$\{A\} = \frac{a(b-a)}{b\, e^{(b-a)kt} - a}$ $\{A\} = a\left(1 - \frac{kt}{2\sqrt{a}}\right)^2$	$t_{1/2} = \frac{(2-\sqrt{2})\sqrt{a}}{k}\quad\frac{0,586\sqrt{a}}{k}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$	$x = a-\{A\}$	$\{A\} = \frac{a}{\left(1 + \frac{kt\sqrt{a}}{2}\right)^2}$	$t_{1/2} = \frac{2(\sqrt{2}-1)}{k\sqrt{a}}\quad\frac{0,828}{k\sqrt{a}}$
n	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$	$x = a-\{A\}$	$\left[\frac{\{A\}}{a}\right]^{n-1} = \frac{1}{1+(n-1)a^{n-1}kt}$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}}$

Planche 2.1. - Equations des cinétiques d'ordre n.

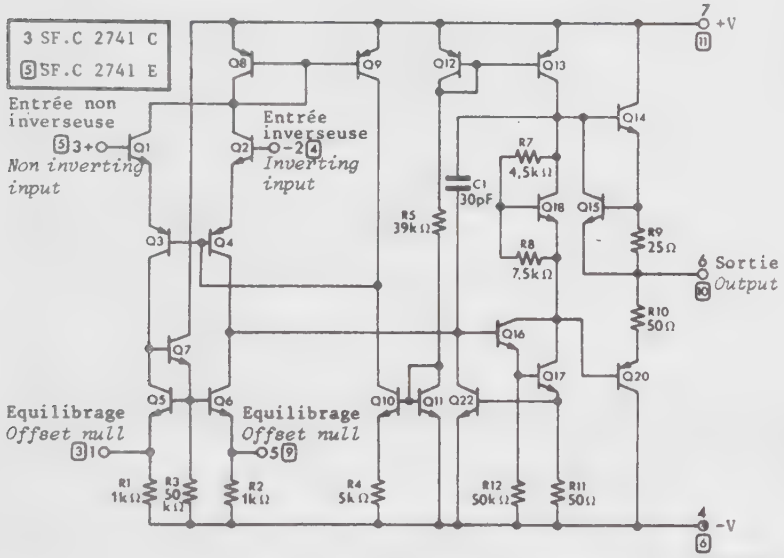
SESCOSEM
SOCIETE EUROPEENNE DE SEMICONDUCTEURS ET DE MICROELECTRONIQUE

SF.C 2741C
SF.C 2741E

circuits intégrés linéaires
linear integrated circuits

amplificateurs opérationnels
operational amplifiers

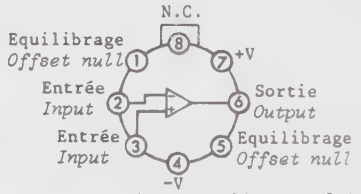
SCHEMA ELECTRIQUE — SCHEMATIC



BROCHAGE — PIN CONFIGURATION

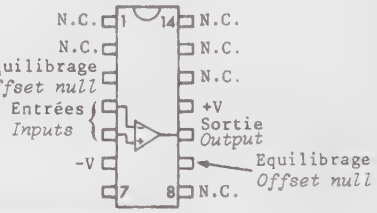
TO 99
BOITIER METAL
METAL CAN

Vue de dessus
Top view



La broche 4 est reliée au boîtier.
Pin 4 connected to case.

TO 116
BOITIER ENFICHABLE
DUAL IN LINE PACKAGE



DESCRIPTION GENERALE

Le SF.C 2741 C (E) est un amplificateur opérationnel monolithique de haute performance, utilisable dans de nombreuses applications analogiques.
Caractéristiques principales :

- Gamme de tension d'entrée élevée
- Absence de phénomène de verrouillage
- Gain élevé
- Protection contre les courts-circuits permanents en sortie
- Compensation en fréquence interne.
- Même brochage que le SF.C 2709 C (E)

Ces caractéristiques permettent l'utilisation en intégrateur, sommateur, et en général toutes les applications d'amplificateurs contre-réactionnés. Le circuit de compensation interne (6dB/octave) assure une stabilité dans les utilisations en boucle fermée.

GENERAL DESCRIPTION

The SF.C 2741 C (E) is a high performance monolithic operational amplifier constructed on a silicon chip. It is intended for a wide range of analog applications. Improved specifications include :

- *Large input voltage range*
- *No latch-up*
- *High gain*
- *Short-circuit protection*
- *No frequency compensation required*
- *Same pin configuration as the SF.C 2709 C (E)*

The high gain and wide range of operating voltages provide superior performance in integrator, summing amplifier, and general feedback applications. The internal roll-off (6dB/octave) insures stability in closed loop applications.

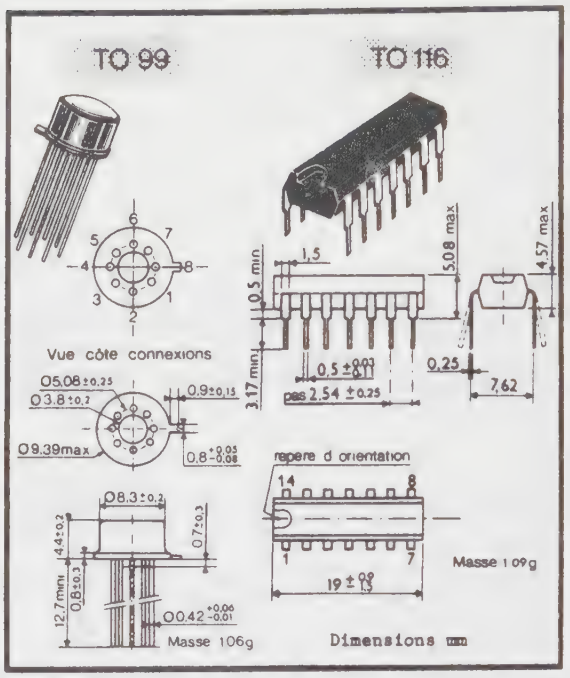
Novembre 1969

BOITIERS | OUTLINE DRAWINGS

VALEURS LIMITES ABSOLUES

ABSOLUTE MAXIMUM RATINGS

Tension d'alimentation *Supply voltage*	±18V
Puissance dissipée *Power dissipation*	500mW
Tension d'entrée différentielle *Differential input voltage*	±30V
Tension d'entrée (note 1) *Input voltage*	±15V
Durée du court-circuit en sortie (note 2) *Output short-circuit duration*	illimitée *indefinite*
Gamme de température de fonctionnement *Operating temperature range*	0°C à +70°C
Gamme de température de stockage *Storage temperature range*	-65°C à +150°C



NOTE 1 - Pour des tensions d'alimentation inférieures à ±15V, la tension d'entrée maximale est égale à la tension d'alimentation.

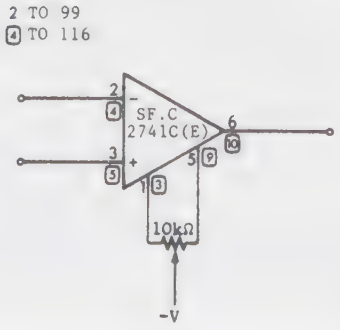
NOTE 2 - Le court-circuit peut se produire entre la sortie et la masse ou l'une des deux alimentations.

NOTE 1 - For supply voltages less than ±15V, the absolute maximum input voltage is equal to the supply voltage.

NOTE 2 - Short-circuit may be to ground or either supply.

Circuit de réglage de la tension résiduelle

Voltage offset null circuit



Circuit de test pour la mesure de la réponse en transitoire

Transient response test circuit

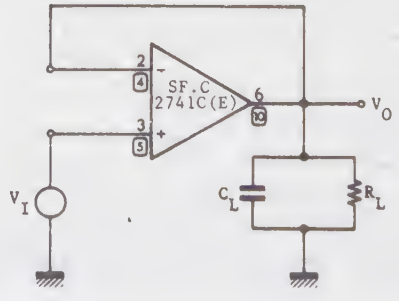


PLANCHE 3 1b

CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES

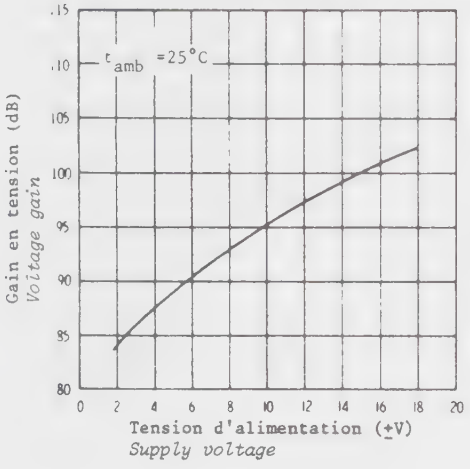
ELECTRICAL CHARACTERISTICS

PARAMETRES *PARAMETERS*	CONDITIONS DE MESURE *TEST CONDITIONS*	MIN. *MIN.*	MOY. *TYP.*	MAX. *MAX.*	UNITES *UNITS*
Tension résiduelle d'entrée *Input offset voltage*	t_{amb} = 25°C $R_S \leq 10k\Omega$		2	6	mV
Courant de polarisation d'entrée *Input bias current*	t_{amb} = 25°C		200	500	nA
Courant résiduel d'entrée *Input offset current*	t_{amb} = 25°C		30	200	nA
Résistance d'entrée *Input resistance*	t_{amb} = 25°C	0,3	1		MΩ
Puissance consommée *Power consumption*	t_{amb} = 25°C		50	85	mW
Réponse transitoire (gain unité) *Transient response (unity gain)*	t_{amb} = 25°C V_E = 20mV $C_L \leq 100pF$ R_L = 2kΩ				
Temps de montée *Risetime*			0,3		µs
Dépassement *Overshoot*			5		%
Vitesse de montée (gain unité) "Grands signaux" *Slew rate (unity gain)*	t_{amb} = 25°C $R_L \geq 2k\Omega$		0,5		V/µs
Gain en tension *Large signal voltage gain*	t_{amb} = 25°C $R_L \geq 2k\Omega$ $V_O = \pm 10V$	20000	100000		
Tension de sortie disponible *Output voltage swing*	t_{amb} = 25°C $R_L \geq 2k\Omega$	±10	±13		V
	$R_L \geq 10k\Omega$	±12	±14		
Tension d'entrée limite *Input voltage range*	t_{amb} = 25°C	±12	±13		V
Rapport de réjection en mode commun *Common mode rejection ratio*	t_{amb} = 25°C $R_S \leq 10k\Omega$	70	90		dB
Rapport de réjection des alimentations *Supply voltage rejection ratio*	t_{amb} = 25°C $R_S \leq 10k\Omega$		30	150	µV/V
Tension résiduelle d'entrée *Input offset voltage*	$R_S \leq 10k\Omega$			7,5	mV
Courant de polarisation d'entrée *Input bias current*				800	nA
Courant résiduel d'entrée *Input offset current*				300	nA
Gain en tension *Large signal voltage gain*	$R_L \geq 2k\Omega$ $V_O = \pm 10V$	15000			
Tension de sortie disponible *Output voltage swing*	$R_L \geq 2k\Omega$	±10			V

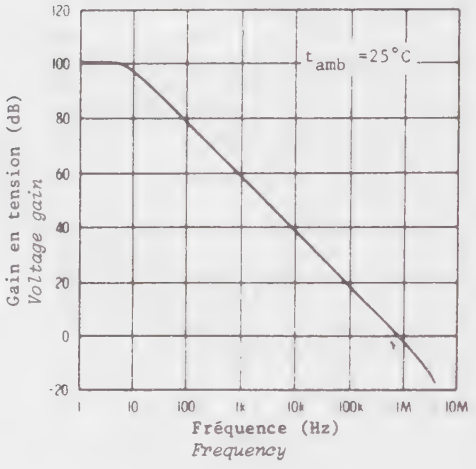
Spécifications applicables pour $0°C \leq t_{amb} \leq 70°C$, $V_S = \pm 15V$ **sauf spécifications contraires**
These specifications apply for $0°C \leq t_{amb} \leq 70°C$, $V_S = \pm 15V$ *unless otherwise specified.*

CARACTERISTIQUES TYPIQUES
TYPICAL PERFORMANCE

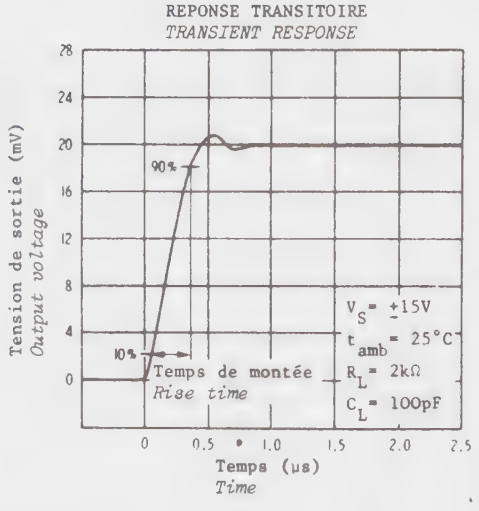
GAIN EN BOUCLE OUVERTE
OPEN LOOP VOLTAGE GAIN

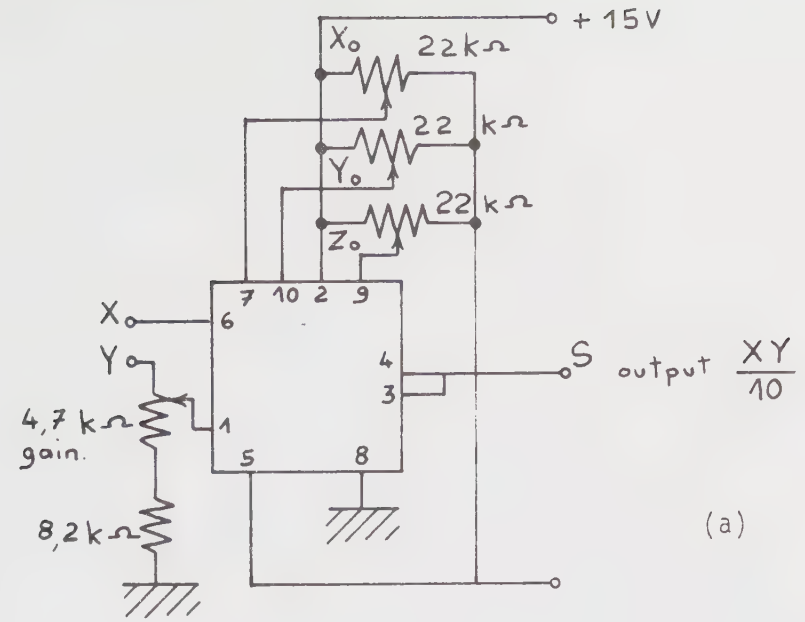


REPONSE EN FREQUENCE EN BOUCLE OUVERTE
OPEN LOOP FREQUENCY RESPONSE



REPONSE TRANSITOIRE
TRANSIENT RESPONSE





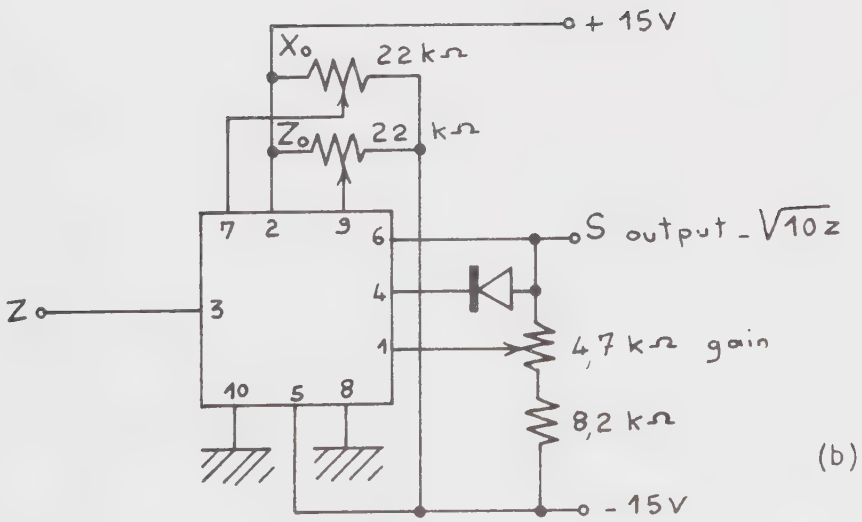


Planche 3.2 - Câblage des multiplieurs AD 530 :

(a) en multiplication : $S = \frac{XY}{10}$

(b) en extraction de racine carrée : $S = 10\ Z$

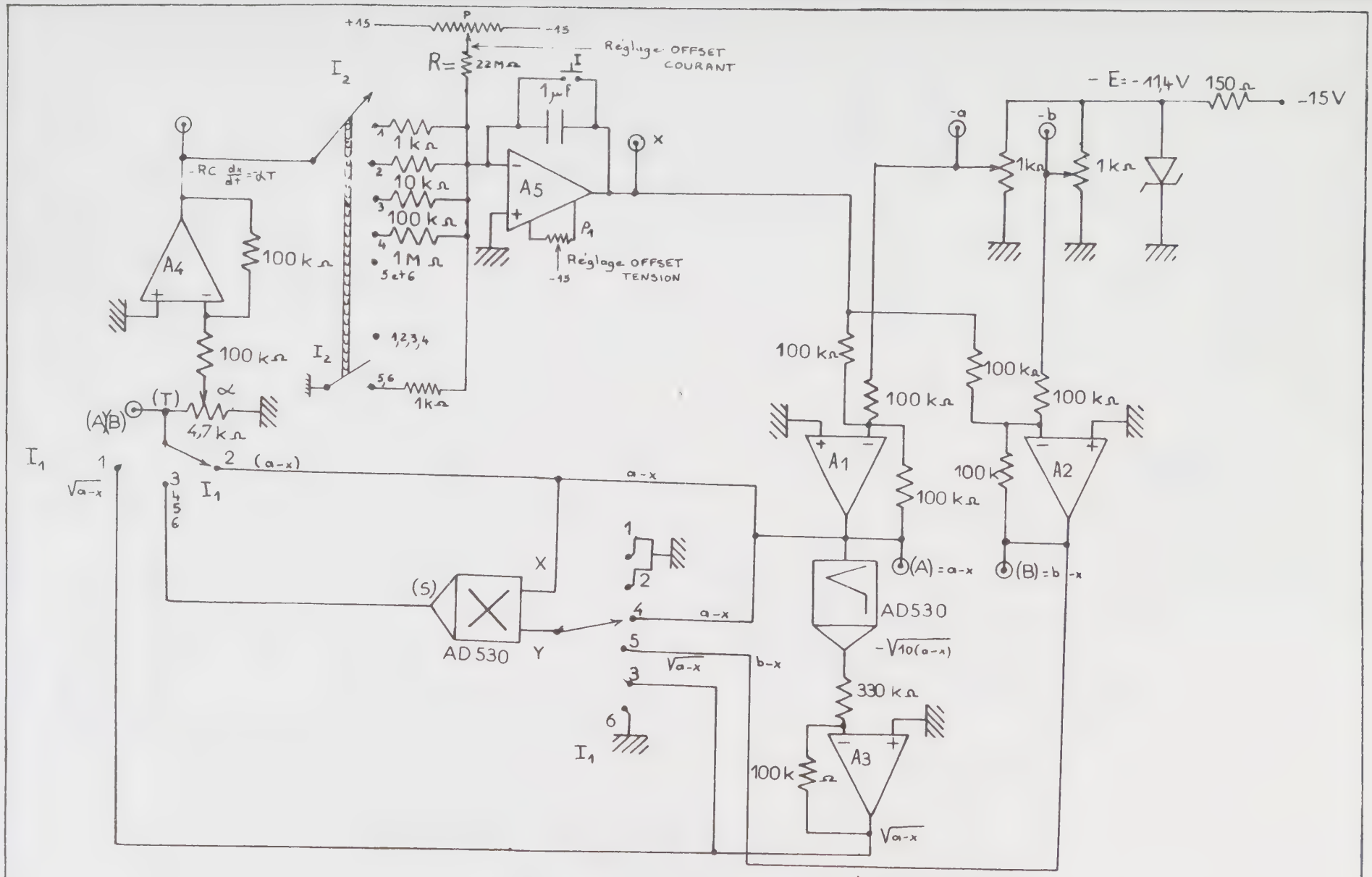
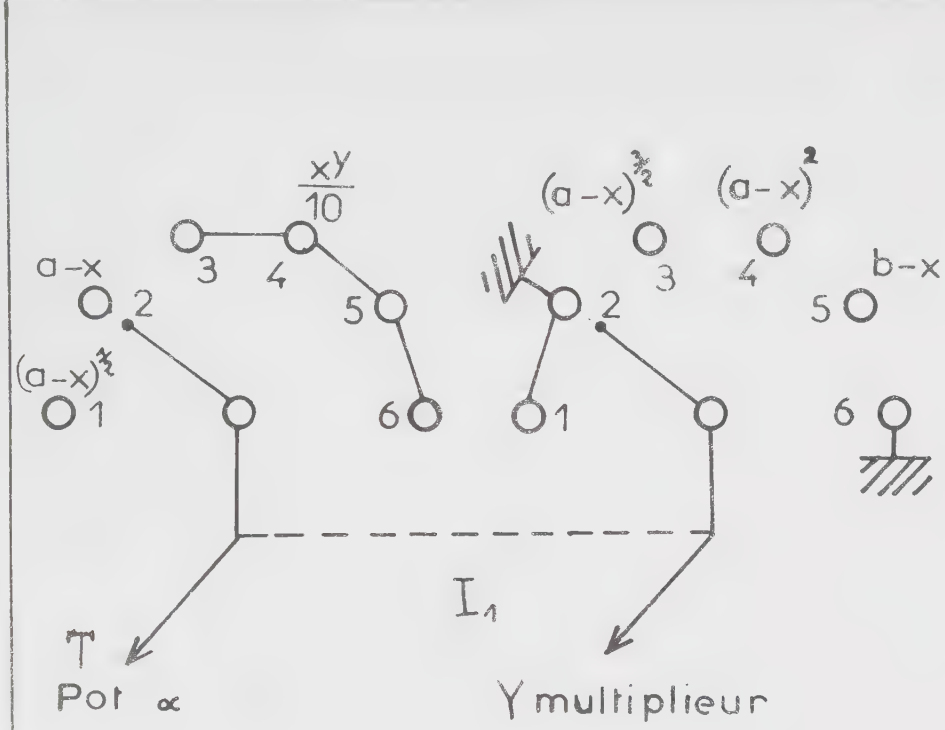
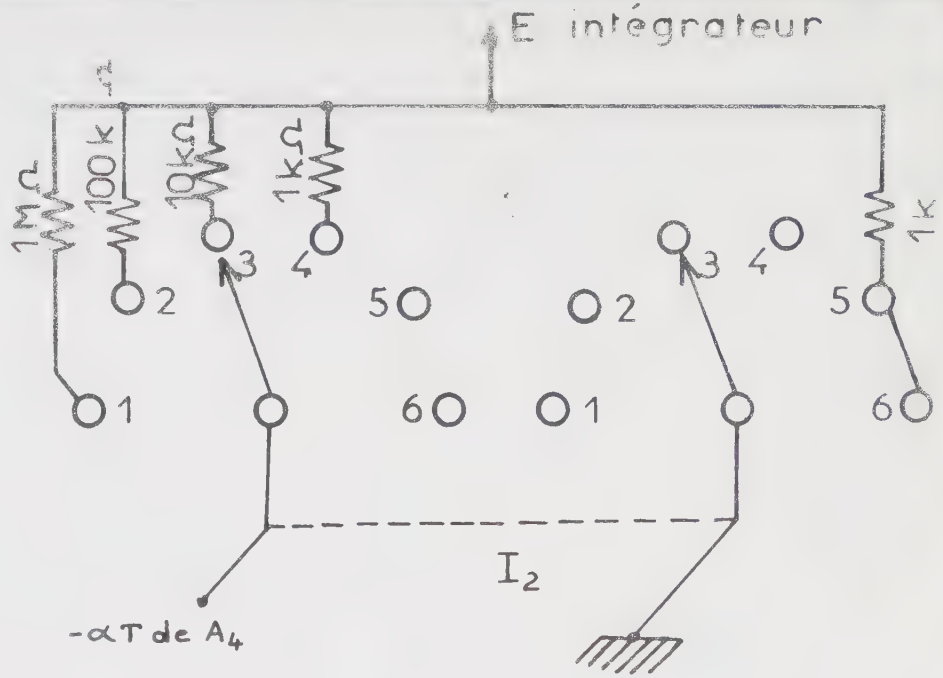


PLANCHE 4.1 SIMULATEUR

$A_1 \ldots A_5$ SFC 2741 E
Réglage OFFSET P_1 "tension" P_2 "courant"
$R = 8{,}2\ M\Omega$, $A_1 \ldots A_4$, $R = 22\ M\Omega$ A_5



1 : n = 1/2
2 : n = 1
3 : n = 3/2
4 : n = 2
5 : n = 2'
6 : réglage offset global



1 : Rc = 1
2 : Rc = 10^{-1}
3 : Rc = 10^{-2}
4 : Rc = 10^{-3}
5 et 6 : offset intégrateur

PLANCHE 4.2 Cablage des Commutateurs I_1 et I_2

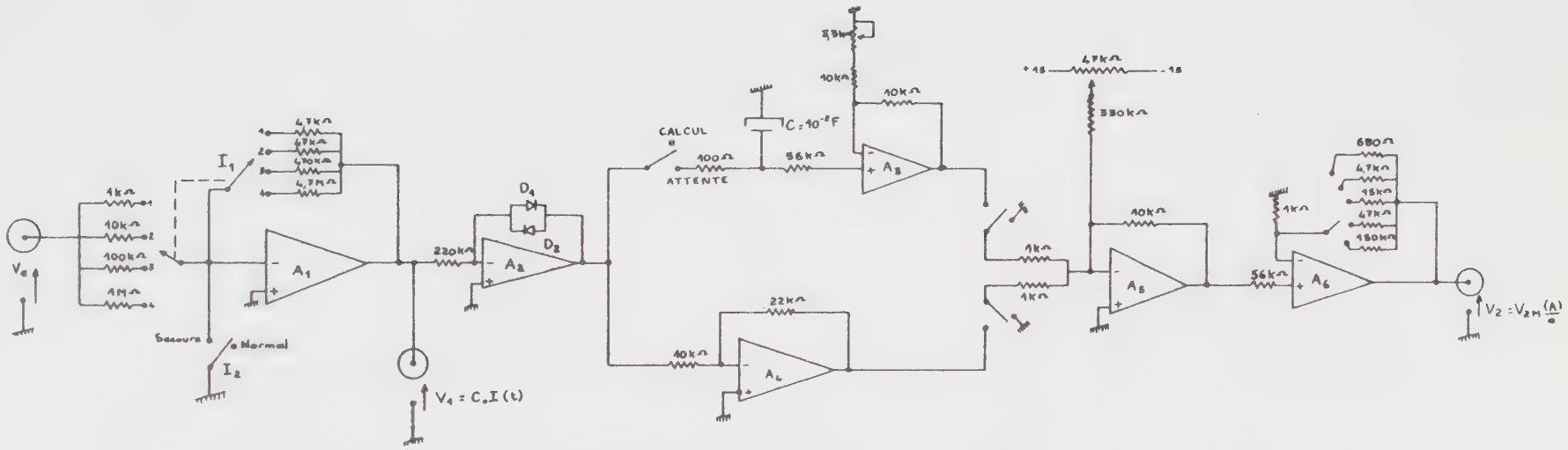


Planche 5-1 - Le convertisseur $A_1, \ldots A_6$ SFC 2741E

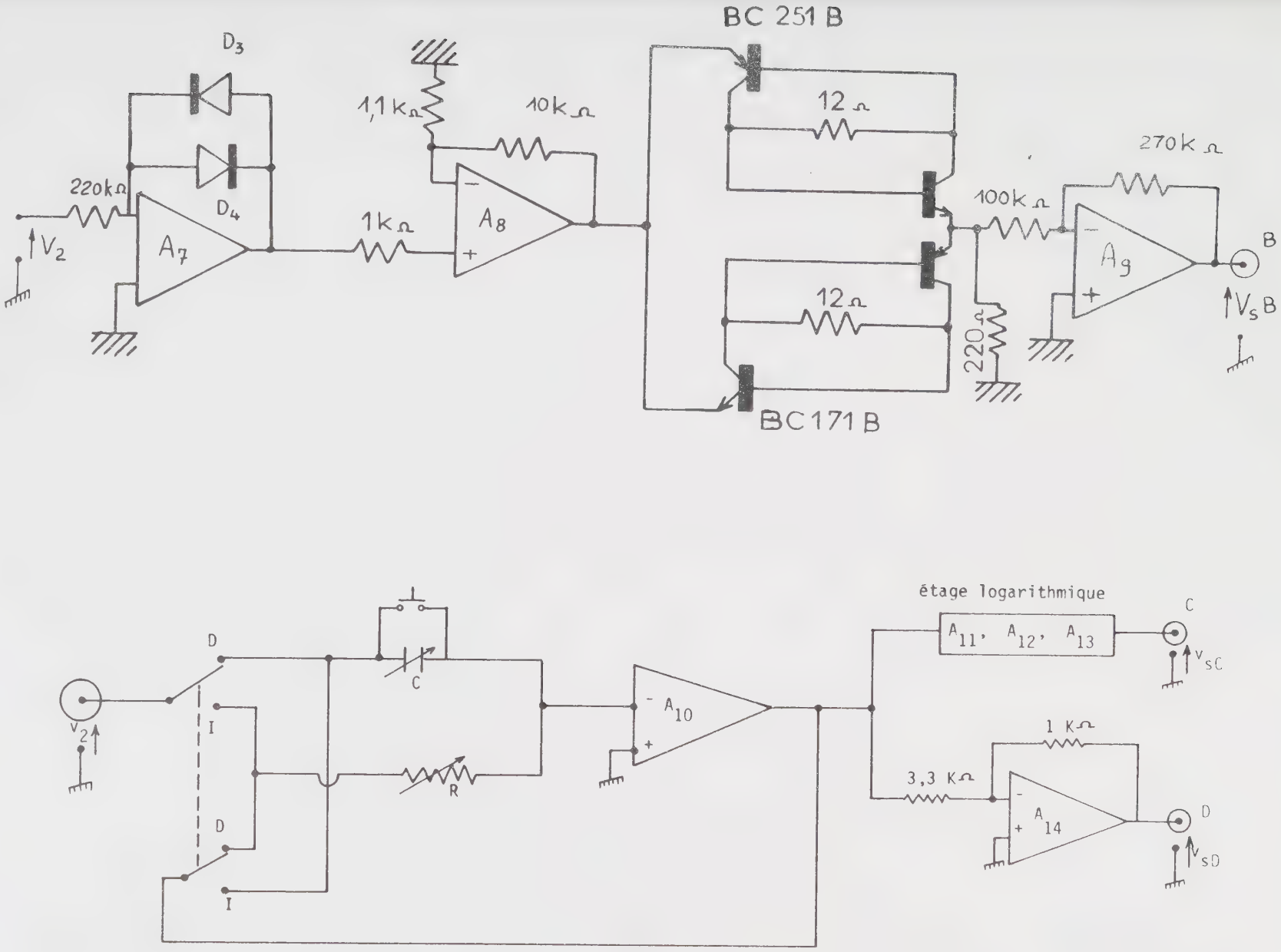


Planche 5.2 - CALCULATEUR : a) Ensemble à réponse logarithmique ;
b) Ensemble dérivateur et intégrateur.

(A_7, A_8,....., A_{14} SFC.2741 E)

VU

Le Président du Jury

P. COURTOT

VU

Le Directeur de l'U.E.R.
Sciences de la Matière
et de la Mer de Brest

J. LE FLOCH

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

BREST, le 19 mars 1974

Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale

J. QUERRE